Über die Konstitution der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone entstehenden Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Gustav Adolf Bauer

Staatlich geprüfter Nahrungsmittelchemiker und Apotheker

aus Niederstetten.

ACAD. LIBR. BAV. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

.98

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Meinen lieben Eltern

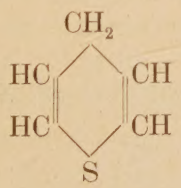
in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

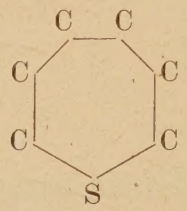
Durch die Untersuchung der Thiophenreihe ist erwiesen worden, daß man im Benzolmolekül zwei der CH-Gruppen durch Schwefel ersetzen kann, ohne den spezifischen Charakter einer aromatischen Verbindung zu beeinträchtigen.

Es lag nun die Annahme nahe, daß zum Zustandekommen einer dem Thiophen analogen Substanz nicht gerade vier Kohlenstoffatome nötig sind, sondern wohl auch fünf oder sechs solche eine ähnliche Verbindung erzeugen können, wenn sie zu einer durch Schwefel geschlossenen Kette gruppiert sind.

Da man bei der Destillation von Bernsteinsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ mit Schwefelphosphor Thiophen in guter Ausbeute erhält, so mußte man annehmen, daß die Glutarsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ bei gleicher Behandlung den gewünschten Körper von nebenstehender Formel liefern werde:



Auch war zu erwarten, daß die Adipinsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ebenso behandelt, eine Verbindung erzeugen werde, welche den Kern:



enthält. Die Analogie mit der Bernsteinsäure kann allerdings keine vollständige sein, wenn man bedenkt, daß nur die γ-Oxysäuren sich regelmäßig und glatt in Lactone verwandeln, während δ- und ε-Lactone — die einen Ring von mehr als vier Kohlenstoffatomen enthalten — keineswegs so leicht erhalten werden; es läßt sich also voraussehen, daß auch die erwähnten Homologen der Bernsteinsäure, wenn überhaupt, so doch in viel weniger glatter Weise in geschlossene schwefelhaltige Moleküle verwandelt werden können.

Dies wurde durch Versuche von V. Meyer[1]) bestätigt. Glutarsäure gab mit Schwefelphosphor so geringe Ausbeuten in Alkali unlöslicher Öle, daß eine Untersuchung bis jetzt nicht möglich war.

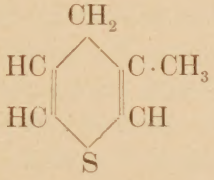
Besser lagen die Verhältnisse bei der aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure erhaltenen α-Methylglutarsäure[2]). Lävulinsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ bildet mit HCN folgendes Lacton: $CH_3 \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(=O)$.

Dieses Cyanlacton wird verseift und die entstandene

[1]) Ber. 19, S. 632 [1886].

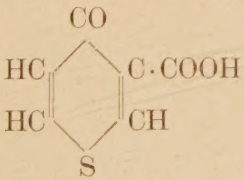
[2]) Ber. 19, S. 3266 [1886].

Methyloxyglutarsäure mit Jodwasserstoff reduziert zur α-Methylglutarsäure $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Es wurden aus einem halben Kilogramm der Säure bei Destillation mit Schwefelphosphor kleine Mengen eines thiophenartigen Körpers erhalten, der nicht vier, sondern fünf Kohlenstoffatome, durch Schwefel zur geschlossenen Kette vereinigt, enthält und die Verbindung:



darstellt, welche von V. Meyer „β-Methylpenthiophen“ genannt wurde. Der Körper gibt in ähnlicher Weise wie das Thiophen Farbenreaktionen, jedoch sind sie viel subtiler und gelingen meist nur mit dem ganz reinen Körper.

Bei der Einwirkung gelinder Oxydationsmittel auf das β-Methylpenthiophen war die Bildung einer Ketonsäure von der Formel:



zu erwarten, doch der Versuch nahm einen durchaus unerwarteten Verlauf. Entgegen dem Verhalten der Thiophene, die durch Permanganat langsam im Verlauf von Tagen oxydiert werden und zwar fast immer unter Umwandlung ihrer Seitenketten in Carboxyl-

gruppen, wurde das Methylpenthiophen durch das Oxydationsmittel rapid oxydiert. Es entstand keine schwefelhaltige organische Säure, sondern Essigsäure und Oxalsäure. Diese Beobachtung führt V. Meyer als eine Stütze für die von ihm angenommene Konstitution des Methylpenthiophens auf.

Nach Bergreen[1]) erhält man erstens durch gegenseitige Einwirkung von Thiophosgen, Desoxybenzoin und Natriumalkoholat als Reaktionsprodukt einen gelben Körper, den einfachsten Vertreter der von V. Meyer[2]) und seinen Schülern näher untersuchten Desaurine. Die von V. Meyer und H. Wege[3]) gefundene zweite Methode, Erhitzen von Desoxybenzoin mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff, liefert eine bedeutend bessere Ausbeute. Die beiden Reaktionen können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

I. $C_6H_5COCH_2C_6H_5 + 2CSCl_2 + 2C_2H_5ONa =$
$C_6H_5COC(CS)C_6H_5 + 2NaCl + 2C_2H_5OH.$

II. $C_6H_5CH_2COC_6H_5 + CS_2 + 2KOH =$
$C_6H_5C(CS)COC_6H_5 + 2H_2O + K_2S.$

Diese Verbindungen sind ausgezeichnet durch ihre schöne, leuchtend goldgelbe Farbe und die Blauviolettfärbung, mit der sie sich in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Auf Wasserzusatz zu dieser Lösung fällt das unveränderte Desaurin wieder aus. Im übrigen sind diese Körper in den gebräuchlichen Lösungs-

---

[1]) Ber. 21, S. 350 [1888].
[2]) Ber. 21, S. 353 [1888].
[3]) Ber. 24, S. 3535 [1891].

mitteln sehr schwer löslich und verhalten sich den meisten Reagentien gegenüber indifferent.

Der nach vorhergehenden Gleichungen erhaltene Körper ist als ein Thiocarbonyldesoxybenzoin aufzufassen. Nach V. Meyer[1]) kommt ihm auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Siedepunkterhöhungsmethode die doppelte Molekulargröße zu. Ein exakter Beweis für die Konstitution ist weder V. Meyer und seinen Schülern, noch seinem Mitarbeiter Wachter gelungen, welcher von den Derivaten die Nitroverbindungen, ferner die Spaltungsprodukte mit Anilin untersuchte. Als Spaltungsprodukte des Desaurins mit Anilin wurden erhalten: Desoxybenzoin, Schwefelwasserstoff und Triphenylguanidin.

Mit Jodwasserstoff erhitzt lieferte das Desaurin Stilben, zu demselben Resultate gelangte Wachter durch Zinkstaubdestillation des Desaurins. Jedoch war die Ketogruppe nicht nachzuweisen; weder Hydroxylamin noch Phenylhydrazin reagierten unter Bildung der erwünschten Oxime bezw. Hydrazone. Auch die Bemühungen, den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen, blieben erfolglos. Mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, blieb der Körper intakt, mit Phosphoroxychlorid ließ er sich nicht chlorieren. Durch Schmelzen mit Alkali erhielt Wachter Benzoesäure.

Außer dem Desoxybenzoin untersuchte V. Meyer[2]) mit seinen Schülern auch das Verhalten weiterer Ketone gegen Schwefelkohlenstoff und Ätzkali.

---

[1]) Ber. 23, S. 1573 [1890].

[2]) Ber. 21, S. 354 [1888].

Tolylbenzylketon $C_6H_5CH_2COC_6H_4CH_3$, Thienylbenzylketon $C_6H_5CH_2COC_4H_3S$, ferner das phenylierte Desoxybenzoin $C_6H_5CH_2COC_6H_4C_6H_5$ gaben die gewünschten Desaurine, also Ketone, die eine der CO-Gruppe benachbarte CH_2-Gruppe enthalten, während mit Methyldesoxybenzoin $C_6H_5COCH(CH_3)C_6H_5$ die analoge Verbindung nicht hergestellt werden konnte.

Die Bildung der Desaurine war also bedingt durch die Anwesenheit einer der CO-Gruppe benachbarten Methylengruppe.

Von der Überlegung ausgehend, daß Ketone, welche zwei dem Carbonyl benachbarte CH_2-Gruppen besitzen, unter Bildung desaurinähnlicher Verbindungen reagieren werden, hat H. Apitzsch[1]) mit Metzger[2]), Freymuth[3]) und Bletzinger[4]) das Verhalten des Dibenzylketons, Methyläthylketons, Diäthylketons, Dipropylketons, Äthylbenzylketons, Methylbenzylketons, Acetons, sowie des Acetondicarbonsäureesters gegen Ätzkali und Schwefelkohlenstoff näher untersucht, um eventuell auf diesem Wege Klarheit in die Konstitution der Desaurine zu bringen. Jedoch wurden nicht die erwarteten Verbindungen erhalten, sondern Abkömmlinge des Ketopenthiophens bezw. des Thiopyrons.

Läßt man auf die genannten Ketone Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von gepulvertem Ätzkali einwirken, so tritt nach mehr oder weniger langer Zeit schon bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, eine lebhafte Reaktion ein und

---

[1]) Ber. 37, S. 1599 [1904]; Ber. 38, S. 2888 [1905].

[2]) Dissertation 1904.

[3]) Dissertation 1906.

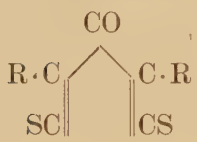
[4]) Dissertation 1907.

man erhält aus der wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes nach Entfernen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes und Ketons und der leider oft in großen Mengen auftretenden harzigen Nebenprodukte auf Zusatz von Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung je nach Reinheit orangerot bis braunrot gefärbte Niederschläge, die sich leicht in Alkali und auch in Natriumacetat lösen. Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten, als auch die Ausbeuten sind bei den einzelnen Ketonen überaus verschieden.

Das Verhalten der gewonnenen Verbindungen gegen Natriumacetatlösung kann mit Vorteil zu ihrer Reinigung dienen, da die harzigen Nebenprodukte von dieser bedeutend schwerer oder gar nicht aufgenommen werden. Im reinen Zustand stellen die Körper gut kristallisierende, orangerot bis zitronengelb gefärbte Verbindungen dar, die mit Alkalien resp. Erdalkalien hellgelbe, in Alkohol und Wasser lösliche Salze bilden, welche wiederum mit Jodalkylen, Säureanhydriden und Chloriden nicht gefärbte Äther und gefärbte Ester bilden. Bei Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig wurden zwei Atome Schwefel abgespalten. Die Bildung eines Oxims oder Hydrazons zum Beweise für das Vorhandensein einer Ketogruppe gelang nicht.

Folgende allgemeine Formeln, in denen durch R ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alphyl- oder Carboxäthylgruppe bezeichnet werden soll, dürften ein Bild von der Entstehung und Zusammensetzung der als Ausgangsmaterial für meine Arbeit dienenden Körper geben:

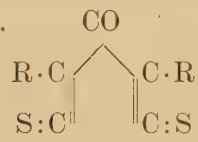
I. $R \cdot CH_2COCH_2 \cdot R + 2\,CS_2 + 4\,KOH =$



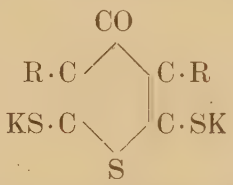
$+ 4\,H_2O + 2\,K_2S$

Dieses Zwischenprodukt lagert ein oder zwei Moleküle Kaliumsulfid an, wobei also entweder sofort das Kaliumsalz der roten Säure entsteht nach Gleichung II:

II.

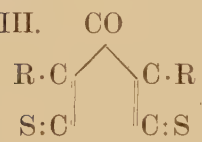


$+ K_2S =$

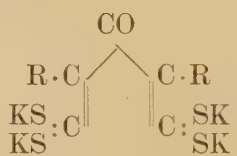


oder aber nach Gleichung III ein Additionsprodukt, das wiederum in ein Molekül K_2S und ein Molekül Kaliumsalz der roten Säure zerfällt:

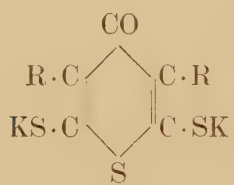
III.



$+ 2\,K_2S =$



$=$

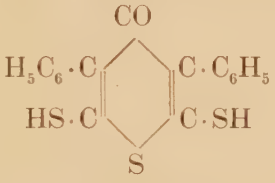


$+ K_2S$

Da es bis jetzt noch nicht gelang, das in Gleichung I angenommene Zwischenprodukt zu fassen und ein völlig einwandfreier Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution durch anderweitige Synthese oder Abbau noch nicht geführt worden war, so

wurde mir die Aufgabe, durch weitere speziell Oxydationsversuche einen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung zu liefern.

Die Körper werden nach obigen Gleichungen als Derivate des Thiopyrons bezw. des hypothetischen Penthiophens aufgefaßt. Nach der Nomenklatur von Krekeler wäre die aus Dibenzylketon gewonnene rote Säure:



als β. β_1-Diphenyl. α, α_1-Disulfhydril. γ-Thiopyron bezw. als γ-Keto. β. β_1-Diphenyl. α. α_1-Dithiolpenthiophen zu bezeichnen.

Da nun der Körper wirklich als Dithiophenol reagierte, indem er Salze und Ester bildete, so mußte, wenn es sich in der Tat um zwei SH-Gruppen handelt, auch Oxydation zum Sulfid und zur Sulfosäure möglich sein.

Zunächst soll das interessante Verhalten obiger Verbindung von der Formel $C_{17}H_{12}OS_3$ bei der Belichtung besprochen werden. Während der Körper in reinem trockenem Zustand sehr beständig und gegen Licht unempfindlich ist, erleidet er dagegen in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol, Aceton, Essigester beim Belichten eine Veränderung.

H. Apitzsch und Metzger[1]) berichten darüber: „Wurde die Lösung von 10 g Substanz in 600 g Benzol

[1]) Ber. 37, S. 1601, 1608 [1904].

dem Licht ausgesetzt, so ging die anfangs dunkelorangerote Farbe innerhalb eines Tages (im Hochsommer bei direktem Sonnenlicht in bedeutend kürzerer Zeit) in hellgelb über, dabei trübte sich die Flüssigkeit durch abgeschiedenes Wasser. Nach Entfernung des Wassers mit Chlorcalcium wurde aus der Lösung mit Ligroin ein schwachgelb gefärbtes Produkt ausgefällt (ca. 10 g). Aus diesem ließ sich durch siedenden Essigester eine leicht lösliche Substanz entfernen, die wenig Neigung zum Kristallisieren zeigte. Sie wurde nicht näher untersucht. Die in Essigester schwer lösliche Verbindung konnte aus Benzol und Ligroin umkristallisiert werden. Aus Eisessig wurden sehr schöne wasserhelle Kristalle gewonnen, die jedoch Kristalleisessig enthielten. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol. Schmp. 278°. Die so erhaltene Verbindung zeigt in der Kälte keine sauren Eigenschaften, beim Kochen mit Kalilauge löst sie sich mit blaßgelber Farbe. Aus dieser Lösung wurde beim Ansäuern wieder die rote Säure vom Schmp. 165° abgeschieden. Wenn auch dieses Verhalten ebenso wie die Analyse für eine Anhydridform sprechen, konnte doch für diese durch Molekulargewichtsbestimmung kein Beweis erbracht werden, da die erhaltenen Resultate stark voneinander abweichen. Zwei übereinstimmende Zahlen weisen auf ein Kondensationsprodukt von vier Molekülen Dithiophenol minus $2\,H_2O$ hin. Dasselbe Produkt scheint noch beim Behandeln mit Chlor, Brom, verdünnter Salpetersäure und salpetriger Säure zu entstehen, doch fehlen hierüber noch genaue Bestimmungen."

Es war nun meine erste Aufgabe, obige zum Teil

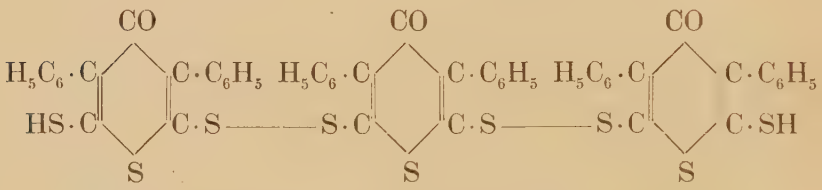
ungenaue Angaben nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir durch Belichten in verschiedenen Lösungsmitteln den Körper her und fand obige Angaben im allgemeinen bestätigt, bis auf die Analysenresultate, Molekulargewichtsbestimmungen und der Erklärung, daß aus vier Molekülen unter Austritt von zwei Molekülen Wasser sich ein Kondensationsprodukt bilde. (Vgl. den prakt. Teil der Arbeit.) Durch Oxydation mit Eisenchlorid, Brom, Chlor, salpetriger Säure und Salpetersäure wurde dasselbe Produkt erhalten, wie durch Belichten, was durch Analyse und Schmelzpunkt bestätigt wurde.

Einige Gramm des Belichtungsproduktes vom Schmp. 278°, noch herrührend von Metzger, gaben, der Analyse unterworfen, dieselben Resultate, wie die von mir durch Belichten oder Oxydation gewonnene Substanz.

Von der Annahme, daß es sich um ein Kondensations- oder ein Polymerisationsprodukt handelt, mußte nun Abstand genommen werden, infolge einer Reihe übereinstimmender Elementaranalysen und Schwefelbestimmungen, die mit Sicherheit beweisen, daß kein Wasser ausgetreten ist, wie Metzger fälschlicherweise annahm und infolge der Beobachtung, daß, wie schon erwähnt, eine dem Belichtungsprodukt vollkommen identische Verbindung auch durch Oxydation entsteht. Es dürfte sich deshalb um eine Sulfidbildung handeln, d. h. es werden bei der Belichtung durch den Sauerstoff der Luft die Wasserstoffatome der Sulfhydrylgruppen zu Wasser oxydiert, wodurch auch das Verhalten des Produkts Natriumthiosulfatlösung gegenüber erklärlich ist. In dieser ist es unter Zusatz von etwas Aceton leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit lös-

lich und auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich die rote Säure vom Schmp. 165° ab. Dieser Vorgang ist eben eine Reduktion des Sulfids zum Natriumsalz der roten Säure unter Bildung von Natriumtetrathionat.

Auch durch Oxydation der freien, in Eisessig gelösten Säure mit Wasserstoffperoxyd wird das Sulfid erhalten, während die Salze der roten Säure mit Wasserstoffperoxyd oxydiert in disulfosaure Salze übergeführt werden. Auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen dürfte dem Sulfid folgende Formel zukommen:



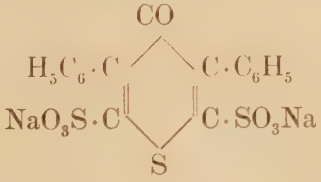
Nicht ausgeschlossen erscheint es, daß in dieser Sulfidformel auch die beiden letzten Wasserstoffatome der SH-Gruppen ausgetreten sind unter Ringschluß. Bei der Größe des Molekulargewichts ist ein plus oder minus zweier Wasserstoffatome durch die Analyse und durch die Molekulargewichtsbestimmung nicht mehr nachzuweisen, da die dadurch bedingte Differenz innerhalb der Fehlergrenze liegt. Jedenfalls ist aber die Bindung eine sehr lockere, da beim Behandeln mit Natronlauge das Natriumsalz der ursprünglichen Substanz resultiert. Aus diesem Grunde läßt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden, ob die zwei freien SH-Gruppen auch noch oxydiert wurden, vielmehr spricht das Verhalten für die aufgestellte Formel.

Die von C. Engler und H. Broniatowski[1]) über Autoxydation des Thiophenols gemachten Beobachtungen erinnern lebhaft an die bei der Belichtung der roten Säure beobachteten Erscheinungen. Das Thiophenol (Benzothiol) geht z. B. in alkoholammoniakalischer Lösung an der Luft und am Licht in Phenylbisulfid über. Die Verfasser untersuchten nun, ob die Sauerstoffaufnahme molekular erfolge und kamen zu dem Resultate, daß vier Moleküle Thiophenol ein Molekül Sauerstoff aufnehmen unter vorübergehender Bildung von Wasserstoffsuperoxyd:

$$2\,C_6H_5SH + 2\,O = (C_6H_5)_2S_2 + H_2O_2$$
$$2\,C_6H_5SH + H_2O_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 2\,H_2O.$$

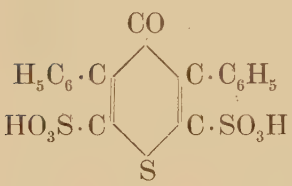
Außer der aus Dibenzylketon gewonnenen roten Säure stellte ich noch die entsprechenden Verbindungen aus Methyläthylketon, Diäthylketon und Acetondicarbonsäureester her. Sie alle gaben bei der Oxydation dem beschriebenen Sulfid ähnliche Verbindungen.

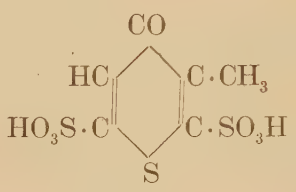
Wie bereits erwähnt, geben die vier, in den Bereich meiner Untersuchung gezogenen Thiophenole, oxydiert man sie in Gestalt ihrer Salze mit Wasserstoffperoxyd, keine Sulfide, vielmehr werden die genannten Merkaptane dabei in Sulfosäuren übergeführt. Dies wurde durch die Natrium- und Schwefelbestimmung des zunächst entstandenen Salzes:

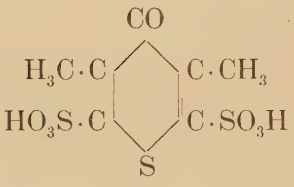


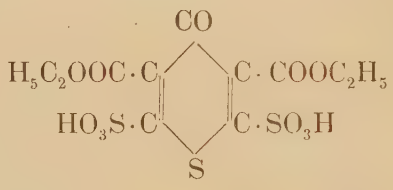
[1]) Ber. 37, S. 3274 [1904].

bewiesen. Die Analyse der freien Säure, die über das Baryumsalz hergestellt wurde, bestätigte die Annahme. Die gefundenen Zahlen zeigen, daß es sich um die Salze folgender vier neuer Disulfosäuren, bei der Oxydation entstanden, handelt:





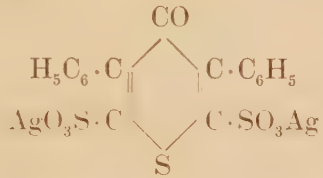




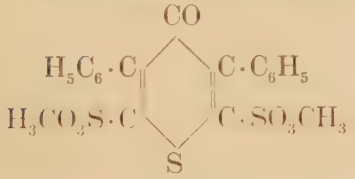
Bei der Oxydation des Baryumsalzes, der aus Acetondicarbonsäureester gewonnenen roten Säure ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten. Während das Natriumsalz dieser Säure sich glatt zu disulfosaurem Salz oxydieren ließ, wurde bei der Oxydation des Baryumsalzes ein zwar gut kristallisiertes Produkt erhalten, das aber im Gegensatz zum Natriumsalz in wässeriger Lösung nicht beständig war und dessen Analyse infolge eines höheren Baryumgehaltes auf die Bildung einer Disulfinsäure hindeutet. Dafür spricht auch der Umstand, daß die wässerige Lösung des erhaltenen Baryumsalzes sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Erst bei Anwendung eines größeren Überschusses an Wasserstoffperoxyd und bei Gegenwart von etwas aufgeschlemmtem Baryumcarbonat ge-

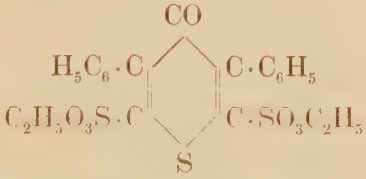
lang es, das disulfosaure Baryumsalz zu gewinnen. Nach fünfmaligem Umkristallisieren gab es endlich in Wasser eine klare Lösung, die auch beim Erhitzen klar blieb und somit kein sulfinsaures Salz mehr enthielt.

Außer dem Natrium-, Kalium- und Baryumsalz wurde auch nebenstehendes Silbersalz einer Disulfosäure dargestellt:

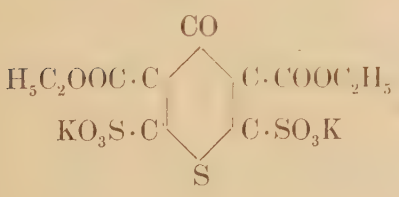


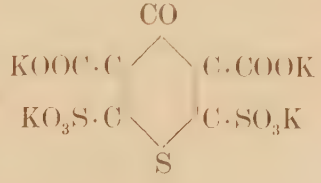
Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, aus den Alkalisalzen der Disulfosäuren mit Äthylsulfat, Methylsulfat oder Äthyl- und Methyljodid entsprechende Ester zu erhalten. Dagegen konnte genanntes Silbersalz durch Kochen mit Methyl- und Äthyljodid in die beiden Ester übergeführt werden:



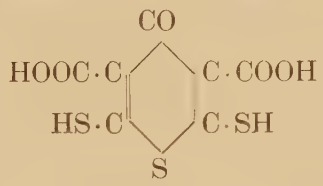


Das von Blezinger näher untersuchte, aus Acetondicarbonsäureester gewonnene Thiophenol liefert bei der Oxydation seiner Salze das disulfosaure Salz. Beim Verseifen dürfte folgendes Salz einer vierbasischen Säure entstehen:

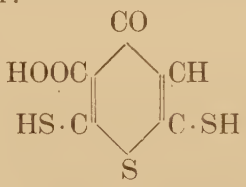




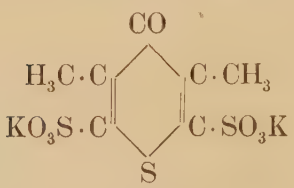
Wie mir mitgeteilt wurde, spaltet die Säure:

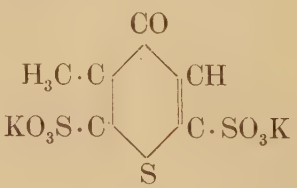


wenn man sie in freiem Zustande erhalten will, Kohlensäure ab und geht in eine dreibasische Säure folgender Konstitution über:



Dieselbe Kohlensäureabspaltung und Bildung einer dreibasischen Säure dürfte auch beim Versuch der Gewinnung der freien Säure, deren Sulfhydrylgruppen bereits in SO_3H-Gruppen überführt worden sind, stattfinden. Interessant wäre es nun gewesen, zu dem erwähnten Salze der vierbasischen Säure oder zu der freien dreibasischen Säure auf anderem Wege zu gelangen und ihre Identität festzustellen. Von der Überlegung ausgehend, daß die aus Diäthylketon und Äthylmethylketon gewonnenen Merkaptane durch Oxydation ihrer Salze mit Wasserstoffperoxyd glatt die entsprechenden Disulfosäuren liefern

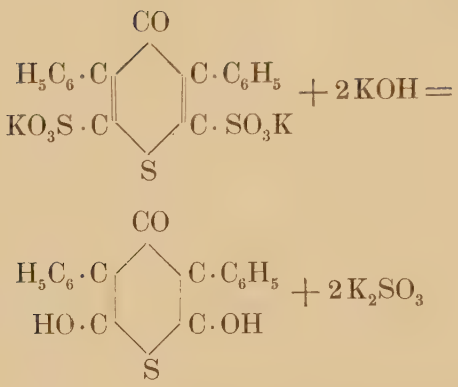




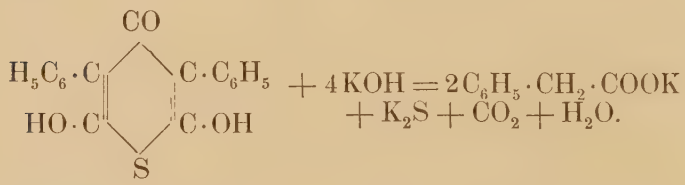
und die Methylgruppen im allgemeinen durch mäßige

Oxydationsmittel leicht in Carboxylgruppen übergeführt werden können, wurden entsprechende Versuche mit Kaliumpermanganat gemacht. Aber trotz verschiedentlich abgeänderter Versuchsbedingungen gelang es nicht, den Übergang zum Salze der vierbasischen Säure bezw. zur dreibasischen Säure selbst zu bewerkstelligen. Es mußte vielmehr angenommen werden, daß dabei der ganze Ring zerstört wurde, da als faßbares Produkt schwefelsaures Alkali entstanden war. Ebenfalls unter Sprengung des Ringes verliefen die Versuche von V. Meyer, die Methylgruppe im β-Methylpenthiophen zu einer Carboxylgruppe zu oxydieren.

Eine ähnliche Erscheinung, d. h. Sprengung des Ringes, trat beim Zusammenschmelzen der Disulfosäure oder des Thiophenols selbst bezw. deren Salze mit Ätzkali auf. Normalerweise war zu erwarten, daß dabei die SO_3H-Gruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Bei entsprechenden Versuchen mit dem aus Dibenzylketon erhaltenen und zur Disulfosäure oxydierten Thiophenol fand jedoch eine vollkommene Spaltung des Ringes statt. Von den dabei entstandenen Körpern ließ sich neben viel H_2S ein bei 76—77° schmelzendes Produkt isolieren, das saure Eigenschaften besaß und in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Wasser, Essigäther, heißem Ligroin und Petroläther leicht löslich war. Aus den beiden letzteren konnte es in schönen farblosen Kristallen erhalten werden. Die Substanz war Phenylessigsäure, was die Analyse bestätigte. Der Vorgang kann etwa in folgender Weise formuliert werden. Zunächst entsteht wohl intermediär das gewünschte Produkt:



Durch weitere Einwirkung von überschüssigem Ätzkali dürfte dann eine Spaltung des Ringes erfolgen unter Bildung von zwei Molekülen Phenylessigsäure, Kohlensäure, Kaliumsulfid und Wasser:

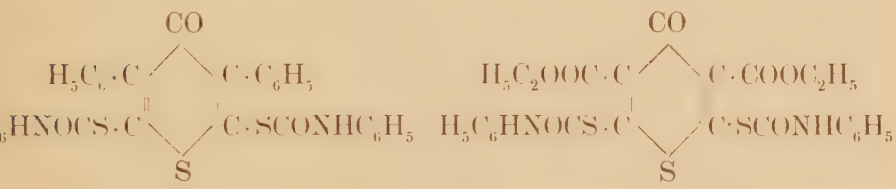


Dieser nicht erwartete Verlauf der Reaktion erinnert lebhaft an die analogen Versuche V. Meyers, der durch Zusammenschmelzen des thiophendisulfosauren Kaliums mit Ätzkali zu dem Analogon des Resorcins zu gelangen suchte. Es trat dabei ebenfalls Aufspaltung des Ringes ein.

Wie mehrfach erwähnt, charakterisieren sich die aus Schwefelkohlenstoff, Ketonen und Ätzkali dargestellten roten Säuren als Merkaptane. Sie bilden Salze, Äther und Ester, bei der Oxydation Sulfide und Sulfosäuren. Da A. W. Hoffmann[1]) gezeigt hat, daß sich

[1]) Ber. 18, S. 2428, 2606 [1885].

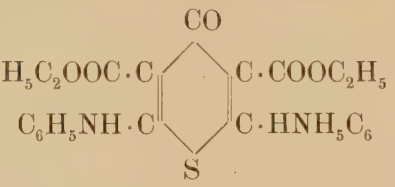
Phenylisocyanat $C_6H_5N:CO$ mit Alkoholen sowohl als mit Phenolen zu Urethanen verbindet, eine Reaktion, die zum Nachweis der alkoholischen Hydroxyle dienen kann und da es in gleicher Weise mit SH-Gruppen reagiert, so wurden zwei der Thiophenole mit Phenylisocyanat zur Reaktion gebracht. Ihr Verhalten gegen jenes bildet einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution. Es entstanden unter Anwendung der aus Dibenzylketon und Acetondicarbonsäureester erhaltenen Thiophenole folgende Dithiourethane:



Diese Verbindungen neigen sehr zur Zersetzung in ihre Bestandteile. Besonders die zweite mußte mit großer Vorsicht umkristallisiert werden. Wurde sie in dem Lösungsmittel, ein Gemisch von gleichen Teilen Aceton und Essigäther, beim Lösen zu stark erwärmt, trat bereits der Geruch nach Phenylisocyanat auf und Dunkelrotfärbung der Lösung, die von der freien Säure herrührte. Erstere ist fleischfarben, letztere bildet ein gelbliches Kristallpulver. Mit Alkali tritt die Spaltung in rote Säure und Isocyanat sofort ein, ebenso beim Kochen mit Wasser oder bei längerer Einwirkung von feuchter Luft. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist die Substanz in der Kälte relativ beständig, in der Wärme tritt langsam Zersetzung ein. Auch durch Natriumcarbonatlösung wird die Spaltung eingeleitet, jedoch nicht so rasch, wie durch Ätzalkalien.

Da bei der Reduktion der Thiophenole die beiden SH-Gruppen unter geeigneten Bedingungen abgespalten wurden und zugleich Hydrierung des Ringes eintrat, so sollte nun versucht werden, ob es nicht gelingen würde, durch Überführung der Thiophenole in Amine durch Behandeln mit Ammoniak und darauffolgendes Diazotieren und Verkochen, zu den, den roten Säuren zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen, zu gelangen. Die zur Orientierung gemachten Vorversuche waren negativ ausgefallen. Nachdem die in einer Patentschrift[1]) der badischen Anilin- und Sodafabrik enthaltenen Angaben gute Resultate versprachen, wurden diesbezügliche Versuche angestellt. Das Verfahren beruht darauf, daß man eine Lösung von schwefligsaurem Ammonium bei Gegenwart von freiem Ammoniak auf die Phenole einwirken läßt. Als Zwischenprodukte entstehen dabei Ester der schwefligen Säure, die durch Einwirkung von Ammoniak sofort nach ihrer Entstehung in die Amine übergehen. Trotz wiederholter Versuche, bei normalen Bedingungen sowohl als unter Druck, gelang es nicht, die SH-Gruppen durch NH_2 zu ersetzen. Es wurde immer wieder das Ausgangsmaterial erhalten.

Nachdem obige Reaktion nicht gelungen war, versuchte man das gewünschte Produkt über den (durch Einwirkung von Anilin auf das aus Acetondicarbonsäureester dargestellte Thiophenol) zu erwartenden Körper folgender Zusammensetzung zu erreichen:



[1]) D. R.P. Nr. 117471.

Doch verlief die Reaktion, wie aus folgendem hervorgeht, nicht in gewünschtem Sinne. Es entwichen zunächst nach Schwefelwasserstoff und Merkaptan riechende Gase und die nach vielstündigem Kochen hinterbleibende Flüssigkeit erstarrte zu einem dicken Brei. Bei weiteren Versuchen wurden die flüchtigen Produkte gesammelt, die zum größten Teil aus Alkohol, Schwefelwasserstoff und wohl Spuren von Merkaptanen oder Merkaptiden bestanden.

Aus dem Reaktionsprodukt konnten zwei Körper isoliert werden, die auffallenderweise ganz schwefelfrei waren und wovon der eine bei näherer Untersuchung als Diphenylharnstoff und der andere überraschenderweise als Malonsäureanilid erkannt wurde. Dieser Verlauf der Reaktion erinnert etwas an die Untersuchungen von Wachter, der beim Kochen von Anilin mit Desaurin Schwefelwasserstoff, Triphenylguanidin und Desoxybenzoin erhielt.

Der Schmelzpunkt des ersten Produkts lag bei 236—237° und konnte durch weiteres Umkristallisieren bis auf 239° gebracht werden. Obgleich Elementaranalysen und Schmelzpunkte genau stimmten, wurde dennoch synthetischer Diphenylharnstoff dargestellt und der Schmelzpunkt des Gemisches beider bestimmt, welcher unverändert blieb.

Ferner wurde der als Spaltungsprodukt gewonnene Diphenylharnstoff durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° im geschlossenen Rohre in Harnstoff übergeführt und dieser durch die Biuretreaktion, die Schiffsche Reaktion[1]), sowie durch das salpetersaure und oxalsaure Salz identifiziert.

---

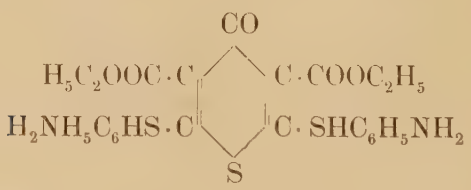
[1]) Ber. 10, S. 774 [1877].

Auf das zweite Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 224°—225°, der durch weitere Reinigung bis 227,5° stieg, das Malonsäureanilid, stimmten ebenfalls die Elementaranalysen und der Schmelzpunkt. Um jeden Zweifel auszuschließen, wurde jedoch Malonsäureanilid synthetisch dargestellt. Die einzelnen Schmelzpunkte sowie der des Gemisches waren gleich.

Des weiteren wurde das bei der Spaltung durch Kochen mit Anilin erhaltene Malonsäureanilid durch Erhitzen im geschlossenen Rohr mit wässerig-alkoholischer Kalilauge auf ca. 130° verseift. Die resultierende Säure zeigte den Schmelzpunkt der Malonsäure von 132°, ferner gab sie beim Erhitzen mit Eisessig die Kleemannsche Reaktion[1]).

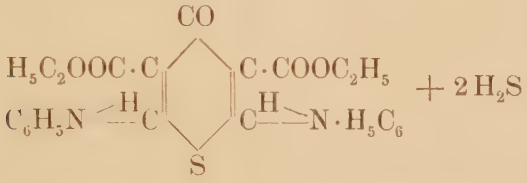
Um eventuell das gewünschte sekundäre Amin oder sonst ein Zwischenprodukt fassen zu können, wurde das Kochen des roten Thiophenols mit Anilin anstatt bis zu zehn und mehr Stunden nur eine halbe bis eineinhalb Stunden fortgesetzt. Dadurch wurden die Ausbeuten an Diphenylharnstoff und Malonsäureanilid wesentlich vermindert, ohne daß ein analysierbares Zwischenprodukt erhalten werden konnte.

Zunächst dürfte wohl aus dem Anilin und der roten Säure durch Addition das Anilinsalz der Säure entstehen:

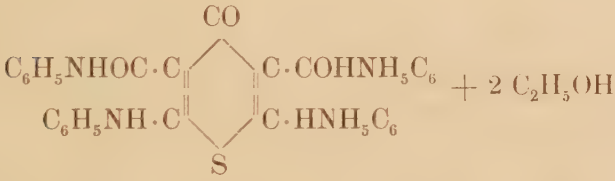


[1]) Ber. 19, S. 2030 [1886].

Beim Erhitzen treten die benachbarten SH-Gruppen wohl als Schwefelwasserstoff aus und die C_6H_5NH-Reste gehen an den Kern:



Durch weitere Einwirkung von zwei Molekülen Anilin tritt bei der hohen Temperatur Verseifung unter Alkoholbildung und Anilidbildung ein:



Bei diesen Reaktionen dürfte die Sprengung des Ringes schon im Gange sein und die Ketogruppe, obwohl sonst so beständig, scheint durch den Schwefelwasserstoff oder gebildetes Merkaptan reduziert zu werden, wodurch die Bildung von Malonsäureanilid erklärt werden könnte. Ähnlich wird der Diphenylharnstoff bei der Spaltung des Ringes entstehen bei Nichtreduktion des Ketosauerstoffes.

Aus den geschilderten Reaktionen, der Bildung von Sulfiden und Sulfosäuren durch Oxydation der Säure bezw. ihrer Salze dürfte der Merkaptan- oder Thiophenolcharakter der in Frage kommenden Verbindungen endgültig bewiesen sein, ebenso durch die Bildung der Thiourethane.

Der Versuch, die Methylgruppen in den Ketopenthiophenderivaten zu oxydieren, endete mit der Zerstörung des Ringes analog dem Versuche V. Meyers, die Methylgruppe im β-Methylpenthiophen zu oxydieren, im Gegensatz zu den Thiophenen, bei denen die Oxydation gelingt.

Ferner gestatten die bei der Alkalischmelze und beim Kochen mit Anilin entstandenen Spaltungsprodukte Schlüsse auf die Konstitution der Thiophenole. Entstehen doch aus letzteren aliphatische Verbindungen, welche dieselben Radikale enthalten wie das Ausgangsprodukt.

Leider ist es vorläufig noch nicht gelungen, die SH- bezw. SO_3H-Gruppen durch Hydroxyle zu ersetzen oder über das Amin zu den, den Thiophenolen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen.

Experimenteller Teil.

Bevor ich zur Herstellung der Ausgangsmaterialien übergehe, sei erwähnt, daß die Verbrennungen im offenen Rohr mit Bleichromat im Porzellanschiffchen, in dem die Substanz mit gepulvertem Bleichromat überschichtet war, im Sauerstoffstrom ausgeführt wurden. Die keinen Schwefel enthaltenden Spaltungsprodukte wurden im Platinschiffchen wie üblich im offenen Rohr mit Kupferoxyd verbrannt. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Dumas im einseitig zugeschmolzenen Rohre unter Verwendung von Magnesit ausgeführt.

Zu den Schwefelbestimmungen nach Carius wurde die Substanz mit roter rauchender Salpetersäure mindestens einen halben Tag im Schießofen so hoch als möglich erhitzt[1]) und dann der Inhalt des Rohres in einer Porzellanschale nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure bis zum vollständigen Verjagen der Salpetersäure eingedampft. Nach dem Filtrieren des mit Wasser verdünnten Rückstandes wurde die Schwefelsäure in der üblichen Weise mit einem nicht zu großen Überschuß von Baryumchloridlösung in der Hitze gefällt und im Platintiegel als Baryumsulfat zur Wägung gebracht.

[1]) Speziell bei dem aus Dibenzylketon hergestellten Thiophenol mußte sehr hoch erhitzt werden, um übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Darstellung des Dibenzylketons.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Das Dibenzylketon wurde nach den Angaben von H. Apitzsch dargestellt[8]). Zunächst wurden 500 g bezw. 220 g phenylessigsaures Calcium, von Kahlbaum-Berlin, in flachen Porzellanschalen bei 150—160° ca. eine Stunde erhitzt, bis alles Salz in eine honigartige Masse verwandelt war. Die beim Erkalten glasig und spröd gewordene Masse wurde grob gepulvert und in entsprechenden Portionen in nicht tubulierten Retorten von ca. 300 ccm Inhalt aus Jenaer Verbrennungsglas mit vorgelegtem kurzen Luftkühler mittelst eines Teclubrenners direkt erhitzt, bis nichts mehr überging. Das Rohdestillat betrug ca. 300 g. Es wurde mit dem gleichen Volum Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat oder Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rohöl wurde zweimal fraktioniert. Der zwischen 320—325° (Anschütz-Thermometer) übergehende Anteil erstarrte zu großen farblosen Kristallen, die einer weiteren Reinigung nicht bedurften. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug aus 500 g phenylessigsaurem Calcium 240 g Keton, aus 220 g Ausgangsmaterial 100 g Keton.

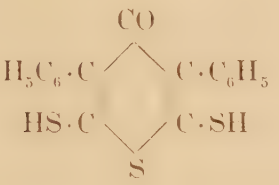
Bei der Verarbeitung einer andern, ebenfalls von Kahlbaum bezogenen Portion phenylessigsauren Calciums konnte durch Trocknen bei 150—160° keine honigartig geschmolzene Masse erzielt werden, auch blieben die Ausbeuten hinter den zuerst erhaltenen wesentlich zurück. Dies lag wohl an einem geringeren Gehalt an Kristallwasser.

---

[8]) Ber. 37, S. 1429 [1904].

Darstellung der orangeroten Säure aus Dibenzylketon.

$C_{17}H_{12}OS_3$.



Diese Säure wurde nach dem von H. Apitzsch[1]) angegebenen Verfahren dargestellt:

50 g Dibenzylketon
60 g gepulvertes Ätzkali
250 g Schwefelkohlenstoff

wurden in einem Kolben gemischt und fünf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht.

Nach Abdestillieren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und nachdem der Rest desselben im Vakuum entfernt war, wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen und solange mit Eis geschüttelt, bis sich die im Wasser unlöslichen Bestandteile zu kleinen Klümpchen zusammengeballt hatten, die abfiltriert wurden. Das Filtrat schied auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine orangerote, ölig-harzige Masse ab, die bald kristallinisch erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde die Säure mit einem großen Überschuß von Natriumacetatlösung unter häufigem Umschütteln digeriert, wodurch sie als Natriumsalz in Lösung ging und das Harz ungelöst zurückblieb. Die abfiltrierte Lösung des Natriumsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die freie Säure abge-

[1]) Ber. 37, S. 1603 [1904].

saugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute betrug gegen 40 g. Die auf diesem Wege erhaltene, verhältnismäßig reine Säure konnte durch Umkristallisieren aus Aceton leicht ganz rein gewonnen werden. Auch durch Auswaschen des Rohproduktes mit Äther und nachfolgendes Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Petroläther wurde die Säure in reiner Form erhalten.

Die innerhalb fünf Stunden verlaufende Reaktion konnte erheblich beschleunigt werden, wenn man dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Wasser zusetzte. Die Reaktion tritt dann bei öfterem Umschütteln schon nach einiger Zeit von selbst ein, eventuell wird sie durch Anwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet. Nach 20—30 Minuten ist die Hauptreaktion zu Ende. Man erwärmte noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade und verfuhr dann weiter wie oben. Die Ausbeuten waren die gleichen. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 165°. Die aus Aceton umkristallisierte Säure enthielt ein Molekül Kristallaceton.

I. Kristallacetonbestimmung:

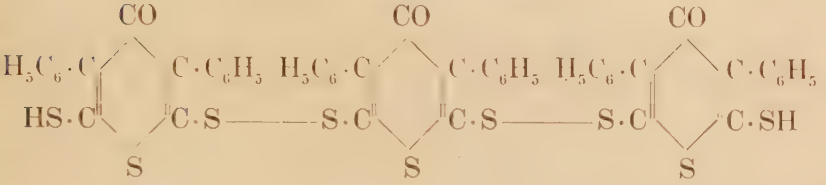
0,5626 g Substanz bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrome bei 100° getrocknet: Gewichtsverlust = 0,0881 g.

$C_{17}H_{12}OS_3 + 1\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ Ber.: 15,03 % Aceton,
Gef.: 15,66 % Aceton.

II. Analyse der wie oben bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

0,2834 g Subst. gaben 0,6480 g CO_2 und 0,0996 g H_2O,
$C_{17}H_{12}OS_3$ Ber.: 62,14 % C und 3,69 % H,
Gef.: 62,36 % C und 3,93 % H.

Oxydation der Verbindung $C_{17}H_{12}OS_3$ durch Belichten zu dem Sulfid $C_{51}H_{32}O_3S_9$.



Um die von H. Apitzsch und F. Metzger[1]) gemachten Beobachtungen, die bereits in der Einleitung wiedergegeben wurden, nachzuprüfen, wurden die Lösungen von je 0.5 g der roten Säure in je 20 ccm Benzol, Eisessig, Aceton, Essigester und Chloroform dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach mehreren Stunden, je nach Intensität der Belichtung nach kürzerer oder längerer Zeit, hatten die ursprünglich orangerot gefärbten Lösungen eine blaßgelbe Färbung angenommen. Wie Versuche zeigten, war auch die Konzentration der Lösung von Einfluß und zwar trat bei verdünnten Lösungen die Entfärbung bedeutend rascher ein. Durch Zusatz entsprechender Fällungsmittel wie Petroläther, Ligroin bei Benzol und Chloroform, Wasser bei Eisessig und Aceton wurde das Belichtungsprodukt ausgefällt. Dieses stellt ein gelblichweißes, stark elektrisches Pulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 240° liegt. Die Ausbeute betrug soviel, wie die angewandte Substanz. Die Löslichkeitsverhältnisse waren folgende: in Wasser, Ligroin, Petroläther war das Produkt ganz unlöslich, in Alkohol und Äther sehr schwer, in Benzol, Eisessig, Aceton leichter und in Chloroform, Bromoform sehr leicht löslich. Beim Behandeln mit wenig Essigäther ging

[1]) Ber. 37, S. 1601 [1904].

ein geringer Teil mit gelber Farbe sehr leicht, der Hauptteil schwer in Lösung. Von Methylalkohol wurde der in Essigäther leichter lösliche gelbe Bestandteil ebenfalls leicht aufgenommen, weshalb sich Chloroform plus Methylalkohol zum Umkristallisieren und gleichzeitiger Trennung von dem verunreinigenden gelben Anteil geeigneter erwies als Chloroform und Äthylalkohol. Nach dem Ausziehen des Rohproduktes mit Essigäther war der Schmelzpunkt oder besser gesagt Zersetzungspunkt, denn die Substanz nimmt unter Aufschäumen wieder rote Färbung an, auf 260° gestiegen. Nach dem Umkristallisieren des in Essigäther schwer löslichen Teiles aus Eisessig plus Wasser, aus Benzol plus Petroläther oder aus Chloroform plus Äthylalkohol wurde ein Zersetzungspunkt von 266° erreicht.

Nach dem Auskochen des Rohproduktes mit Essigäther lag der Schmelzpunkt bei 272°. Wurde die bereits umkristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 266° mit Essigäther ausgekocht, so erzielte man einen Zersetzungspunkt von 276°. Die von Metzger dargestellte Substanz zeigte jedoch einen Schmelzpunkt von 278°, der ebenfalls erreicht wurde, wenn man den, wie oben geschildert, behandelten Körper vom Schmelzpunkt 276° nochmal aus Eisessig oder Chloroform und Methylalkohol umkristallisierte.

Die reine Substanz aus Benzol oder Benzol und Petroläther umkristallisiert ergab den konstanten Schmelzpunkt von 284°. Wurde dieser bei 284° schmelzende Körper aus Eisessig oder Chloroform umkristallisiert, so erhielt man wieder den Schmelzpunkt von 278°, der nach erneutem Umkristallisieren aus Benzol wieder auf 284° steigt u. s. w.

Während die Substanz aus Eisessig in schönen

wasserhellen Kristallen, die Kristalleisessig enthielten, gewonnen werden konnte, kristallisierte sie aus Chloroform und Alkohol in fast farblosen schönen Nadeln, die eineinhalb Moleküle Kristallchloroform enthielten.

Die Verbindung zeigt keine sauren Eigenschaften und löst sich nicht unzersetzt in Alkalien. Beim Digerieren mit Kalilauge oder Natriumthiosulfatlösung geht sie mit blaßgelber Farbe in Lösung unter Rückbildung des Kalium- bezw. Natriumsalzes des Thiophenols. Diese Lösungen scheiden beim Ansäuern mit Mineralsäuren die orangerote Säure vom Schmelzpunkt 165° ab.

I. Bestimmung des Kristallchloroforms:

1,0556 g Substanz bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbade getrocknet: Gewichtsverlust = 0,1628 g.

$C_{51}H_{32}O_3S_9 + 1{,}5\ CHCl_3$ Ber.: 15,43 % Chloroform,
Gef.: 15,42 % Chloroform.

II. Analyse der wie oben getrockneten Substanz:

0,2098 g Subst. gaben 0,4770 g CO_2 und 0,062 g H_2O,
0,1184 g „ „ 0,2534 g $BaSO_4$.

$C_{51}H_{32}O_3S_9$ Ber.: 62,39 % C, 3,30 % H, 29,42 % S.
Gef.: 62,00 % C, 3,31 % H, 29,37 % S.

Hier anschließend, mögen die Zahlen Platz finden, welche bei der Analyse des von F. Metzger[1]) dargestellten und noch vorhandenen Belichtungsproduktes gefunden wurden. Es war durch Belichten, Ausziehen des Belichtungsproduktes mit Essigäther und Umkristallisieren aus Eisessig gewonnen worden. Vor der Analyse wurde die Substanz nochmals aus Chloroform und Äthylalkohol umkristallisiert und im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

---

[1]) Ber. 37, S. 1609 [1904].

I. Analyse:

0,1582 g Subst. gaben 0,3598 g CO_2 und 0,0537 g H_2O,
0,1062 g „ „ 0,2263 g $BaSO_4$.
$C_{51}H_{32}O_3S_9$ Ber.: 62,39 % C, 3,30 % H, 29,42 % S,
Gef.: 62,04 % C, 3,79 % H, 29,26 % S.

Darstellung des Belichtungsproduktes durch direkte Oxydation des roten Thiophenols.

Ein mit dem Belichtungsprodukt identischer Körper kann erhalten werden durch Behandeln des Thiophenols mit Chlor, Brom, verdünnter Salpetersäure und salpetriger Säure.

Wie entsprechende Versuche zeigten, wurde auch durch Oxydation des in Eisessig gelösten Thiophenols mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd das Sulfid erhalten, ebenso auch durch Einwirkung von verdünnter Jod- oder Eisenchloridlösung. Am vorteilhaftesten bedient man sich des folgenden Verfahrens:

10 g rote Säure wurden in 300 ccm Aceton gelöst und hierzu 50 ccm Eisessig gegeben. Es wurde in Eismischung gekühlt und allmählich ein Überschuß von Natriumnitrit in Substanz oder in konzentrierter wässeriger Lösung zugefügt. Die Lösung färbte sich dabei zunächst etwas heller, dann wieder dunkler und unter plötzlicher Entfärbung schied sich die Hauptmenge des Sulfids aus. Bei Verwendung von Nitrit in Substanz entfärbte sich die Flüssigkeit ohne Abscheidung des Sulfids. Man fällte mit Wasser aus, ließ absitzen, filtrierte, wusch mit Wasser aus und trocknete die schwach gelblich gefärbte Substanz im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug 10 g. Die Löslichkeitsverhältnisse waren die-

selben, wie bei dem durch Belichten erhaltenen Produkt. Am zweckmäßigsten verfuhr man auch hier, indem man das Rohprodukt mit wenig Essigäther auskochte und dann einigemal aus Chloroform und Methylalkohol umkristallisierte.

Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Chloroform und Alkohol wurde zunächst eine Substanz vom Schmelzpunkt 265—266° erhalten. Mit Essigäther ausgekocht, zeigte diese den Schmelzpunkt 272—275°. Nach weiterem wiederholten Umkristallisieren aus Chloroform plus Methylalkohol wurde der konstante Schmelzpunkt von 278° erreicht.

Die mit Eisenchloridlösung oxydierte Substanz schmolz schon nach zweimaligem Umkristallisieren bei 276°, woraus hervorzugehen scheint, daß je schwächer das Oxydationsmittel, desto einheitlicher das erhaltene Produkt.

Mit Kalilauge erwärmt, gab die Substanz eine gelbliche, schwach trübe Lösung, die nach dem Filtrieren und Ansäuern eine rote Fällung gab, welche nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 165° zeigte. Somit wurde auch hier die als Ausgangsprodukt dienende rote Säure wieder erhalten. In Natriumthiosulfat war das Oxydationsprodukt zu einer klaren gelben Flüssigkeit ebenfalls leicht löslich, die auf Zusatz von Mineralsäuren auch das Thiophenol vom Schmelzpunkt 165° ausschied.

Mit schwefliger Säure ist das Sulfid nicht zu der roten Säure reduzierbar, dagegen beim Erwärmen mit Jodwasserstoff und nachherigem Entfärben des ausgeschiedenen Jodes durch schweflige Säure.

Aus Benzol und Petroläther oder aus Eisessig kristallisierte das Sulfid in derben farblosen Kriställ-

chen, aus Chloroform oder Bromoform und Methylalkohol in seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die in größerer Menge schwach gelblichgrün erschienen und eineinhalb Moleküle Kristallchloroform bezw. Bromoform enthielten.

Die Menge des in Essigäther mit gelber Farbe leicht löslichen Teiles des Belichtungs- bezw. Oxydationsproduktes war so gering, daß von seiner Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

I. Bestimmung des Kristallchloroforms.

0,5704 g Substanz, die noch etwas nach Methylalkohol roch, bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet: Gewichtsverlust = 0,0956 g.

$C_{51}H_{32}O_3S_9 + 1{,}5\ CHCl_3$ Ber.: 15,43 % Chloroform,
Gef.: 16,76 % Chloroform.

II. Bestimmung des Kristallbromoforms.

1,4306 g Substanz bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom bei 100° getrocknet: Gewichtsverlust = 0,3793 g.

$C_{51}H_{32}O_3S_9 + 1{,}5\ CHBr_3$ Ber.: 27,25 % Bromoform,
Gef.: 26,42 % Bromoform.

III. Analyse der aus Chloroform und Methylalkohol kristallisierten und im heißen Luftstrom bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.
0,1132 g Subst. gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0325 g H_2O,
0,1802 g „ „ 0,3810 g $BaSO_4$.

$C_{51}H_{32}O_3S_9$ Ber.: 62,39 % C, 3,30 % H, 29,42 % S,
Gef.: 62,29 % C, 3,21 % H, 29,02 % S.

IV. Analyse der aus Eisessig kristallisierten und im heißen Luftstrom bis 140° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.

0,1369 g Subst. gaben 0,3122 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.
0,1593 g „ „ 0,3395 g $BaSO_4$.
$C_{51}H_{32}O_3S_9$ Ber.: 62,39% C, 3,30% H, 29,42% S.
Gef.: 62,20% C, 3,44% H, 29,25% S.

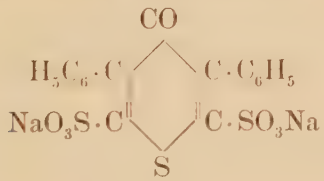
V. Bestimmung des Molekulargewichts.

Das Molekulargewicht des Sulfids wurde nach der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode in Bromoform, das durch wiederholtes Ausfrierenlassen gereinigt worden war, bestimmt. Als Konstante für Bromoform wurde 144 benutzt[1]).

1. 0,1325 g Subst. Lösungsmittel 57,4 g △ 0,033°.
2. 0,2370 g „ „ 57,4 g △ 0,061°,
3. 0,3366 g „ „ 57,4 g △ 0,086°.

$C_{51}H_{32}O_3S_9$ Ber.: Molekulargewicht 980,86.
Gef.: 1. 1007, 2. 975, 3. 982.

Oxydation des Natriumsalzes der Säure $C_{17}H_{12}OS_3$ zum Salze der Disulfosäure $C_{17}H_{12}O_7S_3$.



Die freie Säure wurde mit den bereits genannten Oxydationsmitteln, wie wir gesehen haben, zu einem Sulfid oxydiert. Ein höheres Oxydationsprodukt des Thiophenols wurde erhalten, wenn man es in Gestalt seines Natriumsalzes mit Wasserstoffperoxyd oxydierte.

[1]) Gazetta chim. 25. II. 91 [1895]. Ref.: Zeitschr. f. phys. Chemie XX, S. 463 [1896].

Man erhält so das Natriumsalz einer Disulfosäure von umstehender Formel.

Das Natriumsalz des Thiophenols war durch Eintragen in die berechnete Menge Natriumäthylatlösung dargestellt worden. Mit Äther wurde das Salz gefällt und aus Alkohol plus Äther umkristallisiert.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt: 10 g Natriumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst, gut gekühlt und mit der berechneten (= 5,5 g absolut. H_2O_2) Menge Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs dunkelrotbraun, gegen das Ende der Oxydation wieder heller und wurde schließlich unter Entstehung einer schwachen Trübung nahezu vollständig entfärbt. — Die erforderliche Menge Wasserstoffperoxyd war durch Berechnung ermittelt und die Richtigkeit dieser durch Titration von 0,5 g des Natriumsalzes mit 3 % Wasserstoffperoxyd bewiesen worden. 0,5 g Natriumsalz benötigen theoretisch 0,274 g absolutes Wasserstoffperoxyd entsprechend 9,13 ccm einer 3 %igen Lösung. Verbraucht wurden in Wirklichkeit bis zur Entfärbung 9,5 ccm. — Die filtrierte und stark eingeengte Flüssigkeit wurde erkalten gelassen, wobei sie zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach dem Aufnehmen mit Alkohol wurde filtriert und das Salz durch Zusatz von Äther zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute betrug 9,5 g.

Die wiederholt durch Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gereinigten Kristalle des Natriumsalzes stellten farblose derbe Nadeln dar, welche zwei Moleküle Kristallalkohol enthielten. In Wasser sind sie außerordentlich leicht, in Alkohol besonders in feuchtem Zustand auch leicht löslich, in Äther unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

I. Bestimmung des Kristallalkohols durch eine Natriumbestimmung in dem eben lufttrockenen Salze.

0,2688 g kristallalkoholhaltige Substanz gaben 0,0682 g Natriumsulfat.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Na_2 + 2\,C_2H_5OH$ Ber.: 8,20 % Na,
Gef.: 8,23 % Na.

II. Bestimmung des Natriums in dem alkoholfreien Natriumsalz.

0,1630 g Substanz, die bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom bei 120° getrocknet worden war, gaben 0,0487 g Na_2SO_4.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Na_2$ Ber.: 9,82 % Na,
Gef.: 9,68 %.

III. Schwefelbestimmung in der, bei 120° im heißen Luftstrom, bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.

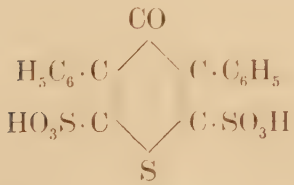
0,1346 g Subst. gaben 0,2031 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Na_2$ Ber.: 20,54 % S,
Gef.: 20,72 % S.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde in der freien Säure bestimmt.

Darstellung der freien Disulfosäure.

$C_{17}H_{12}O_7S_3$.



Versuche, aus dem Natriumsalz die freie Säure zu gewinnen, schlugen fehl. Durch Zusatz von Säuren

wurde immer nur das saure Salz erhalten. Über den Ester die freie Säure zu gewinnen, gelang zunächst ebenfalls nicht, da weder durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Lösung des Natriumsalzes noch durch Erhitzen desselben unter Druck mit Äthylbromid Esterifizierung eintrat. Wie später gezeigt werden wird, gelingt die Esterbildung nur über das Silbersalz. Um nun zu der freien Disulfosäure zu kommen, war man gezwungen, folgenden Weg einzuschlagen: Zunächst wurde aus Barythydrat, wenig Wasser und dem Thiophenol dessen Baryumsalz hergestellt und dieses analog dem Natriumsalz der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd unterworfen. Nach Filtration wurde eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, das mehrfache Volum Alkohol zugefügt und durch Ätherzusatz zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute an, in farblosen Nadeln kristallisierendem, Baryumsalz, das zwei Moleküle Kristallalkohol enthielt, betrug aus 10 g Thiophenol 14 g Salz.

I. Bestimmung des Kristallalkohols.

3,9382 g Subst. bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom bei 120° getrocknet: Gewichtsverlust = 0,5844 g.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Ba + 2\,C_2H_5OH$ Ber.: 14,12 % Alkohol,
Gef.: 14,84 % Alkohol.

II. Baryumbestimmung in dem nur einmal umkristallisierten und wie bei I. getrockneten Salze:

0,1708 g Subst. gaben 0,0699 $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Ba$ Ber.: 24,56 % Baryum,
Gef.: 24,08 % Baryum.

Das disulfosaure Baryumsalz wurde ein zweitesmal, wie eben beschrieben, aus 18 g reiner roter Säure

durch Überführung in das Baryumsalz und Oxydation desselben mit Wasserstoffperoxyd gewonnen. Erhalten wurden 25 g Baryumsalz. Während es aus wenig Wasser mit viel Alkohol und Äther in Nadeln mit zwei Molekülen Alkohol kristallisiert, wurde es diesesmal aus Wasser in schönen glasglänzenden prismatischen Kristallen mit zwölf Molekülen Kristallwasser erhalten. Dieses wurde relativ festgehalten, so daß man das Salz, um es völlig wasserfrei zu erhalten, im heißen Luftstrom bis 150° erhitzen mußte.

I. Bestimmung des Kristallwassers.

1,0790 g Substanz im heißen Luftstrom bis 150° zur Gewichtskonstanz getrocknet: Gewichtsverlust = 0,2994 g.

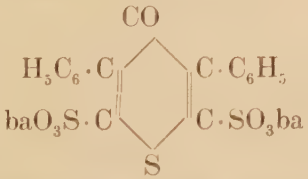
$C_{17}H_{10}O_7S_3Ba + 12\,H_2O$ Ber.: 27,87 % Wasser,
Gef.: 27,74 % Wasser.

II. Baryumbestimmung in der wie bei I. getrockneten Substanz.

1. 0,2164 g Subst. gaben 0,0890 g $BaSO_4$,
2. 0,3364 g „ „ 0,1394 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Ba$ Ber.: 24,56 % Baryum,
Gef.: 1. 24,36 % Baryum,
2. 24,40 % Baryum.

Somit liegt folgendes Baryumsalz vor, was auch durch die Analyse der aus diesem Salz gewonnenen freien Säure bestätigt wird:



Aus der wässerigen Lösung des Baryumsalzes, die zum Sieden erhitzt worden war, wurde durch Schwefel-

säure das Baryum quantitativ gefällt, das Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat zur Sirupkonsistenz eingedampft. Beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator kristallisierte die freie Säure in farblosen, hygroskopischen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Benzol, Essigäther, Äther, Aceton, Chloroform unlöslich waren. Sie wurden zunächst über Phosphorpentoxyd, dann im Vakuum bis 160° getrocknet und hierauf der Elementaranalyse unterworfen. Der Schmelzpunkt liegt bei 261°.

I. Analyse der bis zur Gewichtskonstanz wie angegeben getrockneten Substanz.

0,1568 g Subst. gaben 0,2752 g CO_2 und 0,0442 g H_2O,
0,1575 g „ „ 0,2605 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}O_7S_3$ Ber.: 48,08 % C, 2,86 % H, 22,67 % S,
Gef.: 47,86 % C, 3,15 % H, 22,71 % S.

Ätzkalischmelze des Thiophenols $C_{17}H_{12}OS_3$ und der Disulfosäure $C_{17}H_{12}O_7S_3$.

Beim Zusammenschmelzen obiger Säuren mit Kaliumhydroxyd wurden nicht, wie erwartet, die SO_3H- bezw. SH-Gruppen in Hydroxyle übergeführt, sondern ein Produkt vom Schmelzpunkt 76—77° erhalten, das saure Eigenschaften zeigte, in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Wasser, Essigäther, heißem Ligroin und Petroläther leicht löslich war und aus den beiden letzteren sehr gut umkristallisiert werden konnte.

Bei dem Versuche wurden 5 g Natriumsalz der Disulfosäure in ein geschmolzenes Gemisch von 30 g Ätzkali und 5 g Wasser bei ca. 250° langsam unter Umrühren eingetragen. Die Schmelze wurde in Wasser

gelöst, filtriert und angesäuert, wobei eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfand. Die angesäuerte Flüssigkeit wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, von letzterem abfiltriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus heißem Petroläther oder aus Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 2 g. Die glasglänzenden Blättchen wurden über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt betrug 76,5°.

Bei Verwendung des Natriumsalzes der roten Säure wurde dasselbe Resultat erhalten, nur daß die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern eine bedeutend stärkere war.

I. Analyse der im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz.

1. 0,2386 g Subst. gaben 0,6169 g CO_2 und 0,1300 g H_2O,
2. 0,2828 g „ „ 0,7330 g CO_2 und 0,1471 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber.: 70,60 % C, 5,88 % H,
Gef.: 1. 70,50 % C, 6,09 % H,
2. 70,69 % C, 5,81 % H.

Aus den physikalischen Eigenschaften sowohl als auch aus den erhaltenen Analysenresultaten geht hervor, daß der bei der Ätzkalischmelze entstandene Körper Phenylessigsäure war. Zur weiteren Identifizierung derselben wurde sie in das bereits bekannte Anilid vom Schmelzpunkt 117° übergeführt.

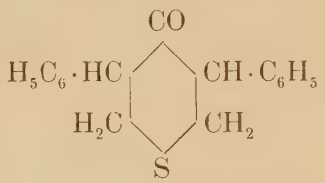
I. Stickstoffbestimmung des im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Anilids.

0,2100 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 21,5° C und 738 mm Barometerstand.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ Ber.: 6,63 % N.
Gef.: 6,76 % N.

Versuche, die Sulfhydrylgruppen der Thiophenole in NH_2-Gruppen überzuführen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, werden bei der Reduktion die SH-Gruppen des Thiophenols unter geeigneten Bedingungen abgespalten. Zugleich tritt aber Hydrierung des Ringes ein:

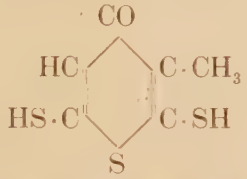


Da man so die, den roten Säuren zugrunde liegenden, Kohlenwasserstoffe nicht erhielt, wurde versucht, die Thiophenole durch Behandeln mit Ammoniak in Amine überzuführen, um aus diesen gegebenen Falles durch Diazotieren und Verkochen zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Nachdem Versuche auf dem üblichen Wege, durch Erhitzen des Thiophenols mit Ammoniak im geschlossenen Rohre, den Ersatz der SH- durch NH_2-Gruppen zu bewerkstelligen, resultatlos verlaufen waren, die in der Patentschrift Nr. 117471 der badischen Anilin- und Sodafabrik enthaltenen Angaben aber gute Resultate versprachen, wurden diesbezügliche Versuche angestellt. Man ließ eine Lösung von schwefligsaurem Ammonium bei Gegenwart von freiem Ammoniak auf das Thiophenol einwirken. Dabei sollten als Zwischenprodukte Ester der schwefligen Säure entstehen, welche durch Einwirkung von Ammoniak sofort nach ihrer Entstehung in die Amine übergeführt wurden:

$$ROH + (NH_4)_2SO_3 = ROSO_2(NH_4) + NH_3 + H_2O$$
$$ROSO_2(NH_4) + 2\,NH_3 = RNH_2 + (NH_4)_2SO_3.$$

Leider gelang es auch auf diesem Wege nicht, weder bei Wasserbadtemperatur noch unter Anwendung von Druck, die Sulfhydryle durch NH_2-Gruppen zu ersetzen. Vielmehr wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen das Ausgangsprodukt wieder erhalten.

Darstellung der orangeroten Säure $C_6H_6OS_3$ aus Äthylmethylketon.

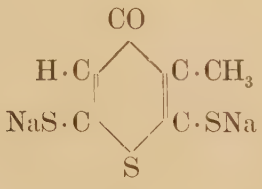


In einen Kochkolben wurden 50 g Äthylmethylketon und 200 g Schwefelkohlenstoff zusammengewogen, sodann 150 g gepulvertes Ätzkali zugegeben und das Gemisch am Rückflußkühler sich selbst überlassen. Nach zwölf Stunden war die Reaktion beendet. Die überstehende schwarzbraune Flüssigkeit, die aus überschüssigem Keton und Schwefelkohlenstoff bestand, wurde abgegossen, die feste Masse selbst in wenig Wasser gelöst und mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure versetzt, so daß sich beim gleichzeitigen Abkühlen der Lösung durch Eisstückchen zuerst die Hauptmenge des schwer löslichen Harzes abschied, das abfiltriert wurde. Aus dem Filtrate schied sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure ein orangeroter Niederschlag ab, aus dem durch Natriumacetatlösung die gewünschte Säure in der, bei Gewinnung des Thiophenols aus Dibenzylketon, beschriebenen Weise isoliert wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Lösung der Säure in Aceton mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein

beim Schütteln zusammenballendes amorphes Produkt, hauptsächlich noch aus Harz bestehend, abschied. Nachdem dieses durch Filtration entfernt war, wurde die Säure selbst durch verdünnte Salzsäure in feinen orangeroten Nadeln gefällt. Zeigte das mikroskopische Bild statt Nadeln hakenförmige Gebilde, so war die Substanz noch unrein und wurde durch wiederholtes Behandeln mit Aceton und Wasser oder durch Umkristallisieren aus Aceton und Petroläther gereinigt. Der Schmelzpunkt war 144—145°. Die Ausbeuten an reinem Produkt sind sehr schlechte. Im günstigsten Falle wurden 1 bis höchstens 2 g aus 50 g Äthylmethylketon erzielt.

Darstellung des Sulfids der Säure $C_6H_6OS_3$.

Zunächst wurde das Natriumsalz in analoger Weise wie das der Säure aus Dibenzylketon dargestellt.



Freimuth (l. c.) erhielt es durch Eintragen der Säure in Natriumalkoholatlösung und Fällen durch Äther mit zwei Molekülen Kristallalkohol. Beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Äther wurde jedoch das Salz von mir amorph erhalten. Auf Zusatz von Wasser ging es jedoch in den kristallinischen Zustand über unter Aufnahme von sechs Molekülen Kristallwasser.

I. Bestimmung des Kristallwassers durch eine Natriumbestimmung in dem kristallwasserhaltigen Salze.

0,1868 g Subst. geben 0,0774 g Na_2SO_4,

$C_6H_4OS_3Na_2 + 6\,H_2O$ Ber.: 13,45% Na,

Gef.: 13,44% Na.

3 g dieses Natriumsalzes wurden in 6 ccm Wasser gelöst und 90 ccm Eisessig hinzugefügt. Ausgeschiedene Säure bzw. Natriumsalz wurden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Hierauf gab man tropfenweise verdünnte Salpetersäure zu, die mit dem gleichen Volum Eisessig verdünnt worden war. Verbraucht wurden bis zur Entfärbung ca. 2 ccm des Gemisches. Durch Zusatz von Wasser wurde dann das Sulfid ausgefällt. Die Ausbeute betrug 2 g, berechnet 2,4 g. Das Rohprodukt stellt ein schwach gelbliches stark elektrisches Pulver dar, ähnlich dem beschriebenen Sulfid aus der ersten Säure. In Alkohol, Äther, Methylalkohol, Petroläther ist es unlöslich, in Benzol, Aceton, Xylol, Essigäther sehr schwer, in Chloroform, Bromoform, Eisessig und Pyridin sehr leicht löslich. Bei 100° rötet sich das Produkt, bei 180° fängt es an sich zu schwärzen und bei 200° bläht es sich unter Zersetzung auf. Es besteht aus einem zum Teil in Chloroform oder Eisessig schwer und leicht löslichen Gemisch. Beim Behandeln mit kaltem Chloroform blieb ein geringer Teil ungelöst, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat versetzte man mit dem halben Volum Xylol und filtrierte von der geringen entstandenen Trübung ab. Aus dem Filtrat, das jetzt nur noch den, in Chloroform leicht löslichen, Teil enthielt, wurde das Sulfid mit Petroläther abgeschieden. Leider konnte das Sulfid nicht in gut kristallisierte, analysierbare Form gebracht werden, weswegen auf eine Analyse ver-

zichtet werden mußte. In seinen allgemeinen Eigenschaften glich es dem aus dem ersten Thiophenol gewonnenen Sulfid.

Oxydation des Natriumsalzes der Säure $C_6H_6OS_3$ zum Salze der Disulfosäure $C_6H_6O_7S_3$.

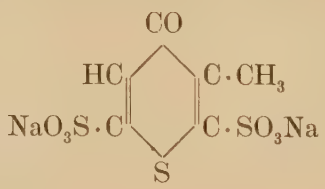
5 g Natriumsalz des aus Methyläthylketon erhaltenen Thiophenols wurden in 50 g Wasser gelöst und mit ca 10% Wasserstoffperoxydlösung unter guter Kühlung oxydiert. Es trat zunächst Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein; gegen das Ende der Reaktion wurde sie hellgelb. Die Flüssigkeit hatte sich im Gegensatz zu der ersten Säure bei der Oxydation nicht getrübt. Man dampfte zur Sirupkonsistenz ein, worauf die Masse beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Sie wurde mit Alkohol aufgenommen, filtriert und das Salz durch Ätherzusatz zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 5,2 g. Durch erneutes Lösen in wenig Wasser, Alkoholzusatz, darauffolgende Filtration und Versetzen des Filtrats mit Äther wurde das Salz gereinigt. Es stellt nahezu farblose derbe säulenförmige Kristalle dar mit 1 Molekül Kristallalkohol.

0,1710 g Subst. plus Kristallalkohol gaben 0,0644 g Na_2SO_4

$C_6H_4O_7S_3Na_2 + 1\ C_2H_5OH$ Ber.: 12,12% Na,

Gef.: 12,10% Na.

Ist die Reaktion analog der Oxydation der ersten Säure verlaufen, so liegt folgendes disulfosaure Salz vor:



I. Natriumbestimmung in dem bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom bis 120° getrocknetem Salze:

1. 0,1474 g Subst. gaben 0,0656 g Na_2SO_4,
2. 0,2330 g „ „ 0,1032 g Na_2SO_4.

$C_6H_4O_7S_3Na_2$ Ber.: 13,79% Na,
Gef.: 1. 14,43% Na,
2. 14,35% Na.

II. Schwefelbestimmung in dem wie bei I. getrockneten Salze:

1. 0,2354 g Subst. gaben 0,4934 g $BaSO_4$,
2. 0,1882 g „ „ 0,3927 g $BaSO_4$.

$C_6H_4O_7S_3Ca_2$ Ber.: 29,13% S,
Gef.: 1. 28,78% S,
2. 28,65% S.

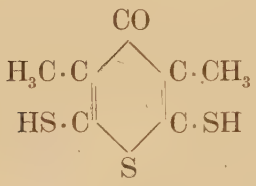
Aus den für Natrium zu hohen und für Schwefel zu niedrigen Werten geht hervor, daß das Salz noch nicht rein war. Durch weiteres Umkristallisieren wurde es gereinigt und nochmals eine Natriumbestimmung ausgeführt, nachdem das Salz bei 120° im heißen Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war.

III. Natriumbestimmung:

0,1358 g Subst. gaben 0,0581 g $NaSO_4$.

$C_6H_4O_7S_3Na_2$ Ber.: 13,79% Na,
Gef.: 13,88% Na.

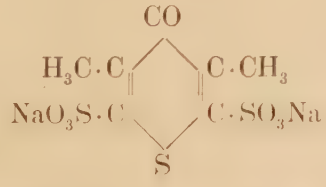
Darstellung der roten Säure $C_7H_8OS_3$ aus Diäthylketon.



50 g Diäthylketon und 180 g Schwefelkohlenstoff wurden in einen Kolben zusammengewogen, sodann 130 g gepulvertes Ätzkali zugegeben. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler sich selbst überlassen, wobei nach einigen Stunden die Reaktion unter Dunkelfärbung einsetzte und sich unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs vollzog. Die nach Beendigung der Reaktion über der gebildeten Masse stehende Flüssigkeit, bestehend aus überschüssigem Keton und Schwefelkohlenstoff wurde abgegossen, die feste Masse mit Wasser aufgenommen und der Rest von Schwefelkohlenstoff und Keton durch Extrahieren mit Äther entfernt. Der gelöste Äther wurde durch Einleiten eines lebhaften Luftstroms wieder entfernt. Aus der alkalischen Lösung wurde durch verdünnte Salzsäure das rote Thiophenol unter Kühlung mit Eisstückchen gefällt, nachdem die zunächst sich ausscheidenden harzigen Bestandteile möglichst abfiltriert worden waren. Durch nochmaliges Behandeln mit Natriumacetatlösung und Wiederausfällen wurde das Rohprodukt gereinigt. Die Ausbeute an gereinigtem Thiophenol betrug 10 g. Es wurde durch Lösen in der berechneten Menge Natriumäthylat und Ausfällen mit Äther in das Natriumsalz übergeführt.

Oxydation des Natriumsalzes der Säure $C_7H_8OS_3$ zum Salze der Disulfosäure $C_7H_8O_7S_3$.

5 g Natriumsalz des aus Diäthylketon gewonnenen Thiophenols wurden in 30 g Wasser gelöst und unter Kühlung mit ca. 10%igem Wasserstoffperoxyd oxydiert. Die oxydierte wässerige Lösung wurde eingeengt, mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt, die dadurch entstandene leichte Trübung abfiltriert und nun durch Ätherzusatz das Salz zur Kristallisation gebracht. Bei der Oxydation selbst traten alle Erscheinungen auf, wie bei der Oxydation der ersten Säure, außer der gegen das Ende der Oxydation aufgetretenen Trübung. Eine solche entstand hier erst beim Versetzen mit Alkohol. Die Ausbeute war 5 g. Das Salz besteht aus farblosen derben prismatischen Kriställchen, die mit drei Molekülen Kristallwasser aus dem Wasser-, Alkohol- und Äthergemisch herauskommen. Verlief die Oxydation analog den beiden früheren, so liegt folgendes disulfosaure Natriumsalz vor.



I. Natriumbestimmung in dem bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom bei 120° getrocknetem Salze.

0,5358 g Subst. gaben 0,2086 g Na_2SO_4.

$C_7H_6O_7S_3Na_2$ Ber.: 13,36 % Na,
Gef.: 12,63 % Na.

Aus obiger Bestimmung geht hervor, daß das Salz noch verunreinigt ist. Es wurde noch einigemal umkristallisiert und eine indirekte Kristallwasserbestimmung und eine Natriumbestimmung gemacht.

II. Kristallwasserbestimmung durch Natriumbestimmung in dem eben lufttrockenen Salze.

0,1908 g Subst. gaben 0,0664 Na_2SO_4.

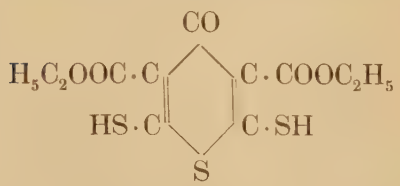
$C_7H_6O_7S_3Na_2 + 3\,H_2O$ Ber.: 11,57 % Na,
Gef.: 11,29 % Na.

III. Natriumbestimmung in der bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.

0,3810 g Subst. gaben 0,1553 g Na_2SO_4.

$C_7H_6O_7S_3Na_2$ Ber.: 13,36 % Na,
Gef.: 13,22 % Na.

Darstellung der roten Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ aus Acetondicarbonsäureäthylester.



30 g Acetondicarbonsäureester wurden mit 150 g Schwefelkohlenstoff vermengt und dazu in kleinen Portionen 90 g gepulvertes Ätzkali unter fortwährendem Umschwenken und zeitweiser Kühlung in kaltem Wasser gegeben. Das Gemisch wurde nun am Rückflußkühler ohne weitere Kühlung sich selbst überlassen. Als die Reaktion zu Ende war, nahm man mit kaltem

Wasser auf, trennte zunächst im Scheidetrichter vom Schwefelkohlenstoff, filtrierte, schüttelte die letzten Spuren des Esters und Schwefelkohlenstoffs mit Äther aus und leitete hierauf zur Entfernung des gelösten Äthers während einer Stunde einen starken Luftstrom durch die Flüssigkeit. Man kühlte sie dann mit Eis, fällte mit verdünnter Schwefelsäure das rote Thiophenol, filtrierte es nach einiger Zeit ab, strich die Masse auf einen Tonteller und kristallisierte nach dem Trocknen aus Essigäther um. Ausbeute 10 g. Durch Umkristallisieren aus Chloroform und Petroläther, oder über das Baryumsalz konnte die Säure gereinigt werden. Die hellorange gefärbte Säure zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Er lag bei 130°, nachdem die Substanz schon mehrere Grade vorher zu sintern begonnen hatte.

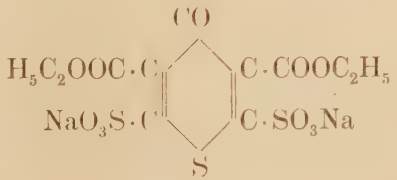
Die Reinigung einer größeren Portion über das Baryumsalz erfolgte in der Weise, daß man 110 g Baryumcarbonat (berechnet 106,1 g) mit Wasser anrührte und 170 g rohe Säure in kleinen Portionen zugab. Nach eingetretener Lösung wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform öfters ausgeschüttelt. Aus dieser mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde nach Filtration das gewünschte Produkt durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht und dann abgesaugt. Es blieben 150 g gereinigte Säure. Zu den genannten Mengen waren 200 g Acetondicarbonsäureester in vier Portionen à 50 g verarbeitet worden. Zur endgültigen Reinigung wurde die Säure nochmals aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert.

Oxydation des Natriumsalzes der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ zum Salze der Disulfosäure $C_{11}H_{12}O_{11}S_3$.

Beim ersten Versuch wurde zu 3,2 g der aus Acetondicarbonsäureester erhaltenen orangeroten Säure 1,06 g entwässertes Natriumcarbonat und 10 ccm Wasser gegeben. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, oxydierte man mit 20 ccm 12 %igem Wasserstoffperoxyd. Die Reaktion verlief ebenfalls unter vorübergehender Dunkelfärbung der Flüssigkeit. Gegen das Ende der Oxydation trat wieder Farbenumschlag in hellgelb ein, unter Abscheidung von gelblichweißen Flocken. Diese wurden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Dabei schieden sich einige Öltröpfchen ab, die mit Äther extrahiert wurden. Aus der weiter eingedampften Flüssigkeit konnte durch Zusatz von Alkohol ein farbloses Salz gefällt werden, das abfiltriert und mit Alkohol bezw. Äther ausgewaschen wurde. Bei der näheren Untersuchung erwies es sich jedoch nicht als das gewünschte disulfosaure Salz, sondern als Natriumsulfat. Das eingeengte Filtrat gab mit Eisenchloridlösung die Acetessigesterreaktion (Violettfärbung). Durch den zur Oxydation angewandten Überschuß an Wasserstoffperoxyd wurde anscheinend beim Eindampfen das eventuell gebildete disulfosaure Salz unter Sprengung des Ringes zerstört.

Bei einem zweiten Versuche wurde mit denselben Gewichtsmengen gearbeitet und während der Oxydation stark gekühlt. Zunächst blieb die Lösung klar unter Dunkelfärbung. Gegen das Ende der Reaktion schlug die Farbe in hellgelb um, unter Ausscheidung von ebenso gefärbten Flocken. Es wurden wieder 20 ccm 12 %iges Wasserstoffperoxyd verwendet. Durch

Berechnung waren für 3,2 g des Thiophenols 17 ccm festgestellt worden. Die Flocken wurden abfiltriert und das Filtrat nicht auf dem Wasserbade, sondern im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der eine gelblichweiße Kristallmasse bildende Rückstand wurde nun in wenig Wasser gelöst, mit dem vielfachen Volum absoluten Alkohols versetzt, die entstandene Trübung, welche aus 0,37 g Natriumsulfat bestand, abfiltriert und Äther zugegeben. Die ganze Flüssigkeit verwandelte sich bei dem Ätherzusatz in eine Gallerte, die jedoch beim Stehen über Nacht in kugelige, aus kleinen farblosen Nadeln zusammengesetzte Kristallaggregate überging, die ein Molekül Kristallwasser enthielten. Die Ausbeute betrug 2,62 g. Die Substanz enthielt noch Spuren von Natriumsulfat, welche durch Lösen des Salzes in wenig Wasser und Zusatz des mehrfachen Volums absoluten Alkohols entfernt wurden. Man filtrierte vom ausgeschiedenen Natriumsulfat ab und versetzte mit Äther, worauf die eben beschriebene Erscheinung eintrat. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Manipulation gab die Substanz keine Schwefelsäurereaktion mehr. Es resultierten 2 g reines Natriumsalz. War bei dem zweiten Versuch die Oxydation in gewünschter Weise verlaufen und beim Verdunsten der Lösung im Vakuum keine Zersetzung eingetreten, so liegt folgendes disulfosaure Natriumsalz vor:



I. Kristallwasserbestimmung in der lufttrocknen Substanz.

0,4754 g Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom getrocknet: Gewichtsverlust = 0,0176 g.

$C_{11}H_{10}O_{11}S_3Na_2 + 1\,H_2O$ Ber.: 3,76 % Wasser,
Gef.: 3,72 % Wasser.

II. Natriumbestimmung und Schwefelbestimmung.

0,1608 g Subst. wie bei I. getrocknet gaben 0,0495 g Na_2SO_4.

0,1984 g Subst. wie bei I. getrocknet gaben 0,3038 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_{11}S_3Na_2$ Ber.: 9,99 % Na,
Gef.: 9,98 % Na,
Ber.: 20,89 % S,
Gef.: 20,95 % S.

Oxydation des Baryumsalzes der Säure $C_{11}H_{12}S_5O_3$ zum Salze der Disulfosäure $C_{11}H_{12}O_{11}S_3$.

Beim ersten Versuch wurden zu 6,4 g Thiophenol 4 g Baryumkarbonat gegeben, das in 30 ccm Wasser aufgeschlemmt worden war. Die Lösung trat in der Kälte langsam ein. Um diese zu beschleunigen, wurden noch 0,5 g Baryumkarbonat zugegeben. Nach völliger Lösung der Säure filtrierte man vom überschüssigen Karbonat ab, wusch zweimal mit je 5 ccm Wasser nach, stellte in Eismischung und oxydierte mit 35 ccm 12 %igem Wasserstoffperoxyd. Die Lösung trübte sich unter den bislang beobachteten Erscheinungen gegen das Ende der Oxydation. Nachdem die Flüssigkeit wieder hellgelb geworden war, wurde filtriert, mit

Alkohol und Äther gefällt und dann der Niederschlag abgesaugt. Dieser bestand aus einem weißen Kristallmehl, das in Wasser und Alkohol, speziell verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich war. Die Ausbeute betrug 6,44 g, bei einem zweiten Versuche 6,52 g.

Da die Beobachtung gemacht wurde, daß die wässerige Lösung des Oxydationsproduktes sich schon während des Filtrierens langsam, jedoch fortwährend unter Trübung und SO_2-Entwicklung zersetzte, so löste man von neuem in eiskaltem Wasser und filtrierte in ein Alkoholäthergemisch. Ausbeute 4 g. Um bei weiterem Umkristallisieren einer Zersetzung möglichst vorzubeugen, löste man die Substanz in wenig kaltem Wasser, versetzte mit viel absolutem Alkohol, um die Dissoziation zurückzudrängen, kühlte in einer Eismischung und filtrierte in einen ebenfalls gut gekühlten Kolben. Die auf solche Art mehrmals umkristallisierte Substanz wurde der Analyse unterworfen.

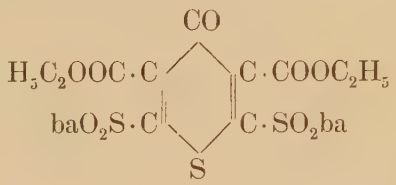
I. Baryumbestimmung in dem bei 100° im heißen Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze.

1. 0,1989 g Subst. gaben 0,0888 g $BaSO_4$,
2. 0,4917 g „ „ 0,2200 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_9S_3Ba$ Ber.: 26,44 % Ba,
Gef.: 1. 26,26 % Ba,
2. 26,33 % Ba.

Sowohl die Baryumbestimmung, als auch die Erscheinung, daß die wässerige Lösung des Salzes sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch unter Abscheidung eines weißen Niederschlages von Baryumsulfit, bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd, von Baryumsulfat, unter SO_2-Entwicklung zersetzte, spricht für die Annahme der Bildung des

nebenstehenden disulfinsauren Salzes, in dem ba = $^1/_2$ Ba ist:



Die wässerige Lösung des vorher isolierten disulfinsauren Salzes, die somit kein Wasserstoffperoxyd mehr enthielt, wurde zum Sieden erhitzt. Nach längerem Kochen, als kein SO_2 mehr entwich, filtrierte man von dem ausgeschiedenen weißen Niederschlag ab und engte das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Der Niederschlag bestand zum größten Teil aus Baryumsulfit, da er beim Übergießen mit Mineralsäuren schweflige Säure entwickelte.

Bei einem weiteren Versuche wurde die aus 12,8 g Thiophenol und der entsprechenden Menge Baryumkarbonat erhaltene Lösung, wie angegeben, oxydiert, filtriert und ohne das Salz zu isolieren, wie oben ca. 25—30 Minuten gekocht. Der abgeschiedene weiße Niederschlag bestand diesesmal hauptsächlich aus Baryumsulfat, da ein Überschuß von Wasserstoffperoxyd zur Oxydation verwendet worden war, analog dem erhaltenen Natriumsulfat, als die oxydierte Natriumsalzlösung in der Wärme eingeengt wurde. Das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat wurde mit Äther extrahiert. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand war sehr gering und bestand aus farblosen sirupartigen Tropfen, die keinen Rückstand beim Erhitzen und Glühen auf dem Platinblech hinterließen.

Die wässerige mit Äther extrahierte Lösung wurde eingedampft. Als die Flüssigkeit konzentrierter wurde, war eine leichte Gasentwicklung zu beobachten, von dem mit Zersetzung des Moleküls sich bildenden und Kohlensäure abspaltenden Acetondicarbonsäureester herrührend. Die resultierende dicke gelbliche Flüssigkeit zeigte saure Reaktion und erwies sich frei von Baryum, mit Eisenchloridlösung gab sie Violettfärbung. Die honigartige Masse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, jedoch konnte aus derselben kein analysierbares Produkt erhalten werden.

Um nun zum disulfosauren Baryumsalz zu gelangen, mußte, wie aus den bisherigen Erfahrungen hervorgeht, Erwärmung vermieden und ein Überschuß an Wasserstoffperoxyd angewendet werden. 12,8 g des Thiophenols wurden mit 8 g Baryumkarbonat auf Salz verarbeitet. Die im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure etwas eingeengte Lösung wurde noch mit etwas Baryumkarbonat versetzt und mit einem Überschuß von Wasserstoffperoxyd die Oxydation unter guter Kühlung vorgenommen. Die oxydierte Lösung wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingeengt, in Alkohol filtriert, mit Äther gefällt und nach kurzer Zeit das Salz abgesaugt. Man löste wieder in kaltem Wasser, versetzte mit viel Alkohol, kühlte in Eismischung, filtrierte und fällte mit Äther. Die so fünfmal umkristallisierte Substanz war farblos und bestand aus kleinen seidenglänzenden Nadeln, die zwei Moleküle Kristallwasser enthielten. In Wasser gelöst gab das Salz eine klare Lösung, die sich auch beim Erwärmen weder trübte noch schweflige Säure entwickelte und somit frei von sulfinsaurem Salz war.

I. Kristallwasserbestimmung in der vom anhaftenden Alkohol und Äther kurze Zeit im Vakuum befreiten Substanz.

0,4248 g Subst. bei 100° im heißen Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: Gewichtsverlust = 0,0226 g.

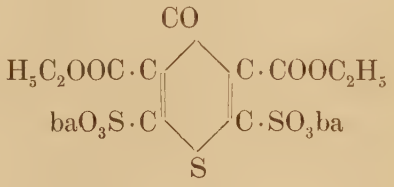
$C_{11}H_{10}O_{11}S_3Ba + 2\ H_2O$ Ber.: 6,13 % H_2O,
Gef.: 5,32 % H_2O.

II. Baryumbestimmung in dem bei I. getrockneten Salze.

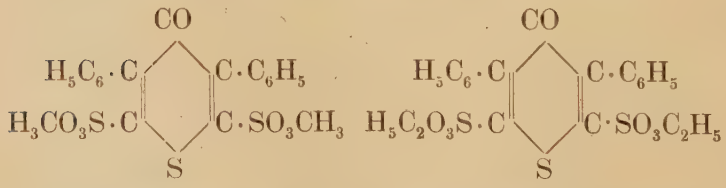
0,2320 g Subst. gaben 0,0974 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_{11}S_3Ba$ Ber.: 24,91 % Ba,
Gef.: 24,71 % Ba.

Somit wurde nach dem zuletzt geschilderten Verfahren das disulfosaure Baryumsalz folgender Formel, in der $ba = {}^1/_2$ Ba ist, erhalten:

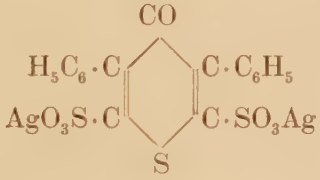


Darstellung des Dimethyl- und Diäthylesters der aus Dibenzylketon erhaltenen Disulfosäure.



Wie entsprechende Versuche zeigten, entstehen bei der Einwirkung von Methyl- und Äthylsulfat oder

Methyl- und Äthyljodid auf das Natriumsalz der Disulfosäure keine Ester. Mit Erfolg wurde dagegen ihre Darstellung über das Silbersalz versucht. Letzteres wurde zunächst aus der freien Säure und Silberkarbonat gewonnen. Noch bequemer erhielt man es durch Umsetzen konzentrierter wässeriger Lösungen des Natriumsalzes der Disulfosäure mit konzentrierten Silbernitratlösungen. Die Rohausbeute bei Verwendung von 5 g Natriumsalz betrug 5.7 g Silbersalz. Aus heißem Wasser allein bezw. Wasser, Alkohol und Äther ließ sich das Silbersalz leicht umkristallisieren. Es stellte glasglänzende, lichtbrechende, stabförmige Kriställchen dar, deren Gehalt an Silber bestimmt wurde.



I. Silberbestimmung der im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz.

0,4042 g Subst. gaben 0,1809 g AgCl.

$C_{17}H_{10}O_7S_3Ag_2$ Ber.: 33,80 % Ag,
Gef.: 33,68 % Ag.

Durch Kochen des trockenen Silbersalzes mit Methyljodid am Rückflußkühler wurde unter Abscheidung gelben Silberjodids der Ester gebildet. Er ist in Wasser, Äther, Petroläther, Ligroin unlöslich, in Chloroform, Alkohol, Eisessig sehr schwer, in Aceton, Essigäther und Benzol leicht löslich. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung in Aceton kristallisierte er in schönen, glänzenden, farblosen Blättchen aus.

Aus einem Gramm des Silbersalzes wurden 0,5 g Dimethylester erhalten. Die theoretische Ausbeute ist 0,71 g. Isoliert wurde er, indem man das, den Methylester gelöst haltende, überschüssige Methyljodid von dem Silberjodid abfiltrierte und freiwillig verdunsten ließ. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther stellt er ein aus feinsten farblosen Nädelchen bestehendes Kristallpulver dar, das in größerer Menge schwach grünlichweiß gefärbt erschien. Bei 150° fängt der Ester an sich grau zu färben und schmilzt von 190° auf 191° zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit.

I. Analyse des über konzentrierter Schwefelsäure und Paraffingemisch getrockneten Esters.

0,1026 g Subst. gaben 0,1894 g CO_2 u. 0,0346 g H_2O,
0,1174 g „ „ 0,1798 g $BaSO_4$,

$C_{19}H_{16}O_7S_3$ Ber.: 50,40 % C, 3,57 % H, 21,26 % S,
Gef.: 50,35 % C, 3,77 % H, 21,03 % S.

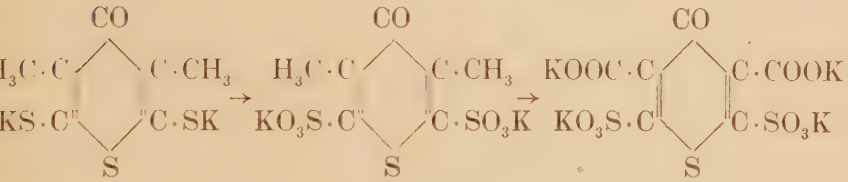
Die Darstellung des Diäthylesters erfolgte analog der des Dimethylesters durch Kochen des getrockneten Silbersalzes der Disulfosäure am Rückflußkühler mit überschüssigem Äthyljodid. Das letztere wurde von dem gebildeten Silberjodid abfiltriert und das Filtrat freiwillig verdunsten gelassen. In Petroläther und Ligroin ist der Ester unlöslich, in Äther, Benzol, Alkohol schwer, in Chloroform, Eisessig, Essigäther und Aceton leicht löslich. Er wurde wiederholt aus Aceton und Wasser umkristallisiert und stellt farblose Kriställchen dar, die in größerer Menge grünlichweiß gefärbt erscheinen. Im Schmelzröhrchen erhitzt nahm der Äthylester bei 140° eine dunklere Färbung an und schmolz unter Aufblähen von 173° auf 174°.

I. Analyse des über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Esters.

0,1322 g Subst. gaben 0,2540 g CO_2 u. 0,0528 g H_2O,
0,1262 g „ „ 0,1867 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{20}O_7S_3$ Ber.: 52,46 % C, 4,22 % H, 20,03 % S,
Gef.: 52,40 % C, 4,46 % H, 20,31 % S.

Versuch, die Methylgruppen in dem aus Diäthylketon gewonnenen Thiophenol zu Carboxylgruppen zu oxydieren.



Zunächst wurde aus dem Natriumsalz, des aus Diäthylketon dargestellten Thiophenols, letzteres in Freiheit gesetzt und in das Kaliumsalz übergeführt. Dieses wurde mit Wasserstoffperoxyd wie bekannt in das disulfosaure Salz verwandelt. Die Ausbeute an reinem Kaliumsalz betrug 7 g aus 10 g Natriumsalz. 0,4054 g des Kaliumsalzes verloren nach 7stündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum 1,53 % an Gewicht, woraus hervorgeht, daß es im Gegensatz zum Natriumsalz keine Kristallflüssigkeit enthält. Das so getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

I. Kaliumbestimmung:

0,2827 g Subst. gaben 0,1302 g K_2SO_4.

$C_7H_6O_7S_3K_2$ Ber.: 20,79 % Kalium,
Gef.: 20,68 % Kalium.

Nachdem das als Ausgangsprodukt dienende disulfosaure Kaliumsalz, wie aus der Kaliumbestimmung hervorgeht, genügend rein war, wurde zu den Oxydationsversuchen der Methylgruppen geschritten.

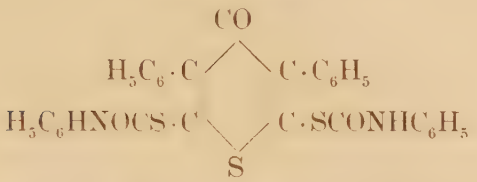
I. Versuch: Zur Überführung in das Salz der vierbasischen Säure wurden 1,1296 g Kaliumsalz in Wasser gelöst und vorsichtig mit 2,2141 g Kaliumpermanganat in Lösung ohne Wärmezufuhr oxydiert. Man gab noch einige Tropfen Permanganatlösung zu und filtrierte. Beim Versetzen mit Alkohol schied sich ein weißer Niederschlag ab, der aus Kaliumsulfat bestand. Bei der Oxydation war Erwärmung eingetreten und die Flüssigkeit reagierte alkalisch.

II. Versuch: Bei diesem Versuche wurde während der Oxydation mit Eis gekühlt und nach Filtration die farblose, neutral gebliebene Flüssigkeit eingeengt. Die Mengenverhältnisse waren dieselben wie bei Versuch I. Der Rückstand erwies sich wieder als Kaliumsulfat.

III. Versuch: Es wurde diesesmal in saurer Lösung mit dem gleichen Mißerfolg oxydiert. Als Produkt wurde abermals Kaliumsulfat erhalten.

Diese Versuche erinnern an die von Viktor Meyer angestellten vergeblichen Versuche, die Methylgruppe im β-Methylpenthiophen zu einer Carboxylgruppe zu oxydieren. Dabei wurde, wie bei den eben beschriebenen Versuchen, auch der ganze Penthiophenring zerstört. Es kann also dieses Verhalten als indirekter Beweis für die Konstitution dienen.

Dithiourethan des aus Dibenzylketon dargestellten Thiophenols.



Ein Gramm der roten Säure wurde in wenig Benzol gelöst und 0,725 g Phenylisocyanat zugewogen. Nach längerem Stehen an dunklem Ort kristallisierten und blieben nach Waschen mit Benzol und Äther 0,91 g Substanz. Durch Zusatz von Petroläther konnten noch 0,25 g abgeschieden werden. Bei 100° färbt sich der Körper rot; seine ursprüngliche Farbe ist schwach ziegelrot bis fleischfarben. Bei 135° zersetzt er sich unter Aufschäumen. Er ist in Aceton, Essigäther, Methylalkohol, Chloroform, Äthylalkohol leicht, in Benzol schwer, in Äther sehr schwer löslich, in Petroläther und Ligroin unlöslich. Die Stickstoff- und Schwefelbestimmung ergab nach Trocknen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure nachstehende Resultate:

I. Stickstoffbestimmung:

0,2006 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 13° C und 732 mm Barometerstand korrigiert für 33 %ige Lauge.

II. Schwefelbestimmung:

0,1258 g Substanz gaben 0,1479 g Baryumsulfat.

$C_{31}H_{22}O_3N_2S_3$ Ber.: 4,94 % N, 16,98 % S,

Gef.: 5,50 % N, 15,98 % S.

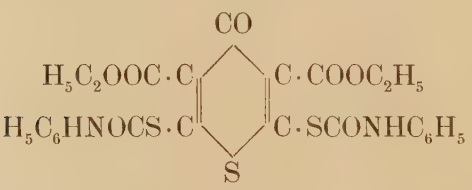
Bei einem zweiten Versuch wurden 1,15 g Thiophenol in 25 ccm Benzol gelöst und 0,8 g Phenylisocyanat zugegeben. Man ließ ca. 12 Stunden an

einem dunklen Orte stehen, filtrierte die ausgeschiedenen Kristalle ab und wusch mit Benzol und Äther nach. Aus dem Filtrat konnte durch Petroläther der Rest ausgefällt werden. Die Ausbeute betrug 1,1 g. Die Substanz wurde aus wenig Essigäther unter Ätherzusatz umkristallisiert. Die Farbe der Substanz war nach dem Umkristallisieren fleischfarben. Sie wurde nochmal aus Essigäther umkristallisiert unter Zusatz von Äther bezw. Petroläther und dann im Vakuum über Paraffin und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Beim Erwärmen mit Alkali ist sie sehr leicht zersetzlich unter Spaltung in rote Säure und Isocyanat, das sofort am Geruch erkannt wird. Mit Wasser allein oder mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt tritt die Zersetzung langsamer ein. Die jetzt ausgeführte Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0540 g Substanz gaben 0,0654 $BaSO_4$.

$C_{31}H_{22}O_3N_2S_3$ Ber.: 16,98 % S,
Gef.: 16,63 % S.

Dithiourethan des aus Acetondicarbonsäureester dargestellten Thiophenols.



I. Versuch: 1 g Thiophenol wurde in 3 ccm Benzol gelöst und 0,74 g Phenylisocyanat zugewogen. Es trat Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Über Nacht hatten

sich kleine Kriställchen abgeschieden, die auf einem Filter gesammelt und getrocknet 1,69 g wogen.

II. Versuch: Zu diesem hatten 2 g Thiophenol Verwendung gefunden. Die Ausbeute betrug 3,1 g. Das Reaktionsprodukt wurde aus einem Gemisch von gleichen Teilen Aceton und Essigäther umkristallisiert unter Zusatz von Petroläther. Da beim Erhitzen in Lösungsmitteln unter Abspaltung von Phenylisocyanat Zersetzung eintritt, muß beim Umkristallisieren längeres Erwärmen vermieden werden. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich der Körper langsam rot bei ca. 120° und schmilzt bei 140°. Die Substanz bildet ein aus fast farblosen bezw. schwach gelblich gefärbten kleinen wetzsteinförmigen Kristallen bestehendes Pulver, das in größerer Menge gelborange Färbung besitzt. Es ist in Alkohol, Aceton, Essigäther leicht, in Benzol schwer löslich und in Petroläther unlöslich.

In Alkalien tritt Spaltung in rote Säure und Isocyanat sofort ein, ebenso beim Kochen mit Wasser oder längerer Einwirkung von feuchter Luft. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist die Substanz beständiger, beim Erwärmen tritt jedoch ebenfalls Spaltung ein.

I. Analyse der im Exsikkator getrockneten Substanz.

0,2228 g Subst. gaben 0,0847 g H_2O u. 0,4392 g CO_2,
0,2530 g „ „ 0,3188 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{22}O_7N_2S_3$ Ber.: 53,72 % C, 3,98 % H, 17,23 % S,
Gef.: 53,76 % C, 4,25 % H, 17,30 % S.

II. Stickstoffbestimmung.

0,2445 g Substanz gaben bei 20° C u. 721,1 mm korrigiertem Barometerstand 11,8 ccm Stickstoff.

$C_{25}H_{22}O_7N_2S_3$ Ber.: 5,03 % N,
Gef.: 5,33 % N.

Einwirkung von Anilin auf das aus Acetondicarbonsäureester erhaltene Thiophenol.

Zweimal je 5 g Thiophenol wurden mit je 25 g frisch destilliertem Anilin 8 Stunden in mit Steigröhren versehenen Kölbchen auf dem Sandbade gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich reichlich Kristalle abgeschieden, die auf einem Filter gesammelt wurden. Während des Kochens entwichen knoblauchartig riechende Gase. Die Mutterlauge wurde von den auf dem Filter befindlichen Kristallen gut abgedrückt und die Kristallmasse zunächst auf einem Tonteller von der Hauptmenge des noch anhaftenden Anilins befreit, dann auf einem frischen Tonteller nach Scraup in einem mit Benzol und Äther beschickten evakuierten Exsikkator belassen, bis das Anilin nahezu entfernt war. Hierauf wurde die Substanz noch in einen evakuierten Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure gestellt. So wurden aus den beiden Portionen (= 10 g Thiophenol) 7,27 g schwachgelb gefärbtes geruchloses Reaktionsprodukt erhalten. Die Substanz im Schmelzröhrchen erhitzt, färbt sich bei ca. 180° dunkler, sintert dann und schmilzt allmählich unscharf bei 200—210°. Sie ist sehr leicht in Pyridin, leicht in Eisessig, Essigäther, Aceton, Äthyl-Methylalkohol, sehr schwer in Benzol löslich und unlöslich in Chloroform, Petroläther, Ligroin und Wasser. Eine dritte Portion während neun Stunden gekocht lieferte 4,27 g Rohausbeute.

Zunächst wurden zwei Gramm des Reaktionsproduktes in siedendem Essigäther gelöst. Beim Erkalten schieden sich blaßgelbe zu Drusen vereinigte Kristalle ab, auf denen sich später gelblichgrün ge-

färbte spießartige Nadeln aufsetzten. Es war ersichtlich, daß es sich mindestens um zwei verschiedene Produkte handelte. Man filtrierte das Gemisch der Kristalle ab, wusch mit wenig kaltem Essigäther und trocknete im evakuierten Exsikkator. Die Menge betrug 1.2 g. Der Schmelzpunkt des Gemisches war unscharf, bei 180° schien die Substanz zu sintern und schmolz bei ca. 203°. Die gelbe Mutterlauge wurde durch Abdestillieren konzentriert und dann in einer Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die aus der ersten und zweiten Portion noch vorhandenen 5.18 g Rohprodukt wurden ebenfalls aus siedendem Essigäther umkristallisiert. Die Kristallisationserscheinungen waren dieselben. Die Ausbeute betrug 3.55 g. Die Mutterlauge wurde nach vorherigem Einengen durch Abdestillieren auch der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die dritte Portion wurde in siedendem Methylalkohol gelöst, filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Es traten die Kristallisationserscheinungen in umgekehrter Reihenfolge als bei den beiden ersten Portionen auf. Jetzt kristallisierten die breiten spießartigen Nadeln zuerst. Diese wurden jedoch abfiltriert, bevor die Schuppen zu kristallisieren anfingen. Da die schwach grünlichgelbe Färbung auf einer Verunreinigung beruhen konnte, kochte man 1 g der breiten schwach gefärbten Nadeln in methylalkoholischer Lösung mit Kohle auf. Der Erfolg war ein sehr geringer. Aus dem Filtrat konnten durch Einengen die fast farblosen Schüppchen erhalten werden. Beide Reaktionsprodukte gaben, mit metallischem Natrium stark erhitzt, nach Lösen der Schmelze in Wasser mit Nitroprussidnatrium keine Violettfärbung, folglich waren

die Produkte auffallenderweise von Schwefel frei. Um eventuell sehr leicht flüchtige Schwefelverbindungen, die nach genanntem Verfahren flüchtig gegangen sein konnten, nachzuweisen, wurde ein Teil der Substanzen nach Carius im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt und wie bei quantitativen Schwefelbestimmungen weiter verfahren. Es konnte dabei keine Schwefelsäure nachgewiesen werden. Da beim Kochen mit Anilin reichlich übelriechende schwefelhaltige Verbindungen entwichen (Schwefelwasserstoff, Äthylmercaptan, Äthylsulfid), so ist das Verschwinden des Schwefels erklärlich.

Bei einer vierten Portion wurden nach 18stündigem Kochen 3,9 g Ausbeute erhalten.

Der Schmelzpunkt der spießartigen Kristalle lag zunächst bei 236—237°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Alkohol stieg er auf 239°. Die im evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Substanz gab nachstehende Analysenresultate.

I. Stickstoffbestimmungen:

1. 0,1474 g Subst. gaben 17,3 ccm N bei 733 mm u. 12° C,
2. 0,1998 g „ „ 23,3 ccm N bei 745 mm u. 15° C.

$C_{13}H_{12}ON_2$: Berechnet auf Diphenylstoff: 13,23 % N,
Gefunden: 1. 13,6 % N, 2. 13,55 % N.

II. Analyse.

0,2348 g Subst. gaben 0,6339 g CO_2 und 0,1228 g H_2O.

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber.: 73,52 % C, 5,71 % H,
Gef.: 73,63 % C, 5,85 % H.

Eine fünfte Portion, durch Kochen von 40 g frisch destilliertem Anilin und 10 g Thiophenol erhalten, gab eine Rohausbeute von 8,1 g. Nach Trocknen auf dem

Tonteller wurde direkt aus Methyl- oder Äthylalkohol umkristallisiert. Zuerst schossen die grünlichgelben derben Kristallnadeln an, die durch Schlemmen auf mechanischem Wege von den Blättchen, die später auskristallisierten, getrennt wurden. Wie aus der Stickstoffbestimmung, der Verbrennung und dem Schmelzpunkt hervorgeht, ist der Körper Diphenylharnstoff. Im Richterschen Lexikon ist der Schmelzpunkt mit 236° angegeben; ebenso in der Literatur[1]) mit dem Bemerken, daß nach Umkristallisieren aus Alkohol ein Schmelzpunkt bis 239,5° erreicht wird. Ist der vorliegende Körper wirklich Diphenylharnstoff, so muß er sich bei 260° destillieren lassen, was auch der Fall war. Die Spuren des verunreinigenden Farbstoffs blieben zurück und die erstarrte Kristallmasse gab nach dem Umkristallisieren rein weiße Kristalle. Um ihre Identität mit Diphenylharnstoff zu beweisen, wurde solcher synthetisch hergestellt und der Schmelzpunkt des Gemisches beider bestimmt.

Darstellung des Diphenylharnstoffs: Während Bayer[2]) gewöhnlichen Harnstoff auf Anilin einwirken läßt, wendet Weith den leichter darstellbaren Monophenylharnstoff als Ausgangsmaterial an. Dieser liefert beim Erhitzen mit Anilin quantitativ Ammoniak und Diphenylharnstoff. 4 g scharf getrockneter Monophenylharnstoff wurde mit 2,8 g Anilin solange auf 180° bis 190° im Ölbade erhitzt, als sich noch Ammoniak entwickelte. Die erkaltete, strahlig-kristallinische Reaktionsmasse wurde zur Entfernung von etwa unverändertem Monophenylharnstoff oder Anilin mit salz-

[1]) Ber. 35, S. 2750 [1902].

[2]) Ber. 9, S. 820 [1876].

säurehaltigem Wasser ausgekocht, dann mit heißem Wasser und schließlich mit kaltem Alkohol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Äthyl- oder Methylalkohol wurde er gereinigt. Schmelzpunkt des synthetisch hergestellten und des als Spaltungsprodukt mit Anilin erhaltenen Diphenylharnstoffes: 237,5° (Anschützthermometer) und Schmelzpunkt des Gemisches beider: 237,5°.

Ferner wurde zum weiteren Identitätsbeweise der Diphenylharnstoff nach Ad. Claus[1]) in zwei Moleküle Anilin und ein Molekül Harnstoff zerlegt: 1,5 g des Spaltungsproduktes und 10 ccm alkoholisches Ammoniak wurden in eine Bombenröhre eingeschmolzen und auf ca. 150° erwärmt. Nach zweistündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und der Inhalt des Rohres auf dem Wasserbade eingedampft. Bei einem zweiten Versuche wurde während fünf Stunden erhitzt.

Das Anilin konnte sowohl durch seinen Geruch, als auch durch die Chlorkalkfarbenreaktion nachgewiesen werden. Man preßte den Rückstand am Tonteller ab, um das Anilin zu entfernen. Dann wurde aus Alkohol umkristallisiert und ein Teil des Harnstoffs durch Erhitzen im trockenen Proberohr in Biuret übergeführt, wobei Ammoniak entwich. Der Rückstand in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und ein Tropfen Kupfersulfatlösung zugesetzt, gab die bekannte Violettfärbung der Biuretreaktion. Ein anderer Teil des Harnstoffs mit einer Spur Furfurol und einem Tropfen Salzsäure versetzt, zeigte nach einiger Zeit deutliche Violettfärbung, sogen. Schiffsche Reaktion[2]). Mit Salpetersäure und Oxalsäure fiel so-

[1]) Ber. 9, S. 693 [1876].
[2]) Ber. 10, S. 774 [1877].

fort aus der Lösung des Restes an gewonnenem Harnstoff salpetersaurer und oxalsaurer Harnstoff aus, welche durch Vergleichspräparate unter dem Mikroskope identifiziert wurden.

Nachdem die Nadeln des Diphenylharnstoffes isoliert worden waren, wurde der Rest von 12,5 g Substanz aus viel absolutem Alkohol umkristallisiert. Infolge der Verdünnung blieben die Spuren von Diphenylharnstoff, welche die Substanz wohl noch enthielt, gelöst, während die schwach gelblich scheinenden, in reinem Zustand wohl farblosen Blättchen auskristallisierten, die unter dem Mikroskop betrachtet, einen einheitlichen Eindruck machten. Der Schmelzpunkt betrug zunächst 224 — 225°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und dann aus Essigäther stieg er auf 227,5° (Anschützthermometer). Nach nochmaligem Umkristallisieren wurde zur Analyse geschritten, nachdem die Substanz im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet worden war.

I. Stickstoffbestimmung.

1. 0,2452 g Subst. gaben bei 734 mm Barometerstand und 16° C 24,2 ccm N.

2. 0,2378 g Subst. gaben bei 734 mm Barometerstand und 16° C 23,6 ccm N.

3. 0,1829 g Subst. gaben bei 738 mm Barometerstand und 19° C 17,8 ccm N.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ (Malonsäureanilid) Ber.: 11,02 % N,
Gef.: 1. 11,26 %, 2. 11,32 %, 3. 11,06 % N.

II. Analysen.

1. 0,2199 g Subst. gaben 0,5714 g CO_2 und 0,1118 g H_2O,
2. 0,1868 g „ „ 0,4868 g CO_2 und 0,0953 g H_2O.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ Ber.: 70,86 % C, 5,56 % H,
Gef.: 1. 70,87 % C, 5,68 % H,
2. 71,07 % C, 5,70 % H.

Diese Analysenresultate, wie auch der Schmelzpunkt weisen darauf hin, daß die in Frage kommende Substanz Malonsäureanilid[1]) ist.

Zum Zwecke bestimmter Identifizierung wurde Malonsäureanilid synthetisch hergestellt: 9,3 g frisch destilliertes Anilin wurde mit 8 g Malonsäureester einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Sandbade gekocht und das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt aus Alkohol zweimal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des synthetisch dargestellten Anilids allein und der des Gemisches des letzteren mit dem als Spaltungsprodukt erhaltenen Anilid betrug 227° (Anschützthermometer). Aus Aceton plus Wasser oder aus Alkohol plus Wasser kristallisieren beide in Nadeln. Aus Alkohol oder Aceton allein kommen beide in Blättchen heraus. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigten beide Produkte einzeln, wie auch ihr Gemisch, den Schmelzpunkt 227,5°.

Zur weiteren Identifizierung wurden 2,11 g des als Spaltungsprodukt erhaltenen Malonsäureanilids mit einer Lösung von 1 g Ätzkali in einem Gemisch von 5 g Wasser und 5 g Alkohol sieben Stunden im Bombenrohr auf ca. 130° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde nach dem Erkalten in eine Glasschale gebracht, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ca. zehnmal ausgeäthert. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung

[1]) Ber. 17, S. 134 [1884].

wurde filtriert und der Äther abgedunstet. Der Rückstand wurde aus Äther und Ligroin umkristallisiert und mußte, wenn er aus Malonsäure bestand, den Schmelzpunkt 132° zeigen, was tatsächlich der Fall war. Ferner trat beim Erhitzen einer Spur der Substanz mit Eisessig nach Kleemann[1]) die charakteristische grüngelbe Fluoreszenz auf. Damit dürfte die Identität der beiden Spaltungsprodukte hinlänglich erwiesen sein.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1905 bis Wintersemester 1907/08 einschließlich im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. C. Paal und Herrn Dr. H. Apitzsch, unter dessen Anregung und Leitung diese Arbeit entstanden ist, für die liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat bei der Ausführung dieser Arbeit und für das Interesse, das sie meinen Studien entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Ber. 19, S. 2030 [1886].

Curriculum vitae.

Verfasser dieser Arbeit wurde geboren am 21. April 1880 zu Niederstetten (Württemberg) als der Sohn des Postinspektors Adolf Bauer und dessen Ehefrau Pauline, geb. Straub. Nach zweijährigem Elementarschulbesuch und achtjährigem Besuch des humanistischen Gymnasiums in Cannstatt widmete er sich dem Apothekerberufe. Im Herbst 1904 bestand er das pharmaz. Approbationsexamen mit Note I an der Universität Erlangen, widmete sich dann am chemisch-pharmaz. Institut daselbst dem Studium der Chemie und Nahrungsmittelchemie, legte im Juli 1905 das Verbandsexamen ab und im Frühjahr 1907 das Hauptexamen für Nahrungsmittelchemiker mit Note I und promovierte am 13. Mai 1908.